

David Heß

Palladium(II)-Komplexe und Phenylboronsäureester von Deoxyzuckern



Dissertation
Fakultät für Chemie und Pharmazie
Ludwig-Maximilians-Universität München

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Palladium(II)-Komplexe und Phenylboronsäureester von Deoxyzuckern

David Heß aus Karlsruhe · 2012

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

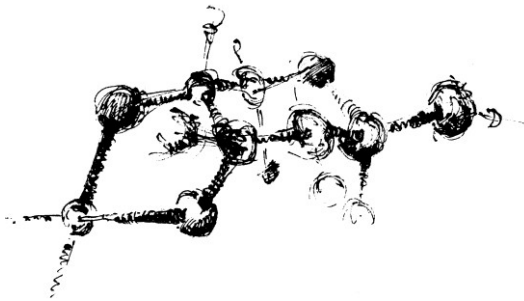
München, den 06. Juli 2012

David Heß

Dissertation eingereicht am: 06. Juli 2012

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Klüfers
2. Gutachterin: Prof. Dr. S. Herres-Pawlis

Mündliche Prüfung am: 05. September 2012



Diese Arbeit wurde in der Zeit von September 2008 bis Juni 2012 am Department für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie und Koordinationschemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers durchgeführt.

1	Einleitung	1
1.1	Deoxyzucker	1
1.2	Kohlenhydrate und Koordinationschemie	4
1.2.1	Kohlenhydrate und Palladium	4
1.2.2	Kohlenhydrate und Bor	5
1.3	Zielsetzung	6
2	Ergebnisse	7
2.1	Palladiumkomplexe	7
2.1.1	2-Deoxyzucker	7
2.1.1.1	Methyl-2-deoxy-D-erythro-pentopyranosid	7
2.1.1.2	2-Deoxy-D-erythro-pentose	12
2.1.1.3	Unterstützende DFT-Berechnungen zur Konformationsanalyse	19
2.1.1.4	2-Deoxy-D-erythro-pentofuranose-5-phosphat	27
2.1.1.5	Methyl-2-deoxy- α -D-lyxo-hexopyranosid	30
2.1.1.6	2-Deoxy-D-lyxo-hexose	34
2.1.1.7	Methyl-2-deoxy- α -D-arabino-hexopyranosid	39
2.1.1.8	2-Deoxy-D-arabino-hexose	40
2.1.1.9	2-Deoxy-D-arabino-hexose-6-phosphat	43
2.1.2	6-Deoxyzucker	45
2.1.2.1	Methyl- α -L-fucopyranosid	45
2.1.2.2	Fucose	49
2.1.2.3	Methyl- α -L-rhamnopyranosid	56
2.1.2.4	L-Rhamnose	58
2.1.3	2,6-Dideoxyzucker	63
2.1.3.1	2,6-Dideoxy-D-ribo-hexose	63
2.1.3.2	Methyl-2,6-dideoxy- α -L-arabino-hexopyranosid	68
2.1.3.3	2,6-Dideoxy-L-arabino-hexose	70
2.1.4	Palladium(II)-Komplexe weiterer Kohlenhydrate	72
2.1.4.1	3-O-Methyl-D-glucose	72
2.1.4.2	4-Chlor-4-deoxy-D-galactose	79

2.2	<i>Phenylboronsäureester</i>	83
2.2.1	Begleitende DFT-Rechnungen	83
2.2.2	2-Deoxyzucker	85
2.2.2.1	Methyl-2-deoxy-D- <i>erythro</i> -pentopyranosid	85
2.2.2.2	2-Deoxy-D- <i>erythro</i> -pentose	89
2.2.2.3	Methyl-2-deoxy-α-D- <i>lyxo</i> -hexopyranosid	94
2.2.2.4	2-Deoxy-D- <i>lyxo</i> -hexose	98
2.2.2.5	Methyl-2-deoxy-α-D- <i>arabino</i> -hexopyranosid	105
2.2.2.6	2-Deoxy-D- <i>arabino</i> -hexose	109
2.2.3	6-Deoxyzucker	115
2.2.3.1	Methyl-α-L-fucopyranosid	115
2.2.3.2	L-Fucose	117
2.2.3.3	Methyl-α-L-rhamnopyranosid.....	118
2.2.3.4	L-Rhamnose	120
2.2.4	2,6-Dideoxyzucker	123
2.2.4.1	2,6-Dideoxy-D- <i>ribo</i> -hexose	123
2.2.5	Phenylboronsäureester weiterer Kohlenhydrate.....	127
2.2.5.1	3- <i>O</i> -Methyl-D-glucose.....	127
2.2.5.2	4-Chlor-4-deoxy-D-galactopyranose	132
2.3	<i>Ausgewählte Kristallstrukturen</i>	133
2.3.1	Methyl-2-deoxy-β-D- <i>erythro</i> -pentopyranosid	133
2.3.2	Methyl-2-deoxy-α-D- <i>lyxo</i> -hexopyranosid	136
2.3.3	2-Deoxy-α-D- <i>arabino</i> -hexopyranose	139
2.3.4	B(OH)(α/β-D- <i>lyx</i> -dHexpH ₋₂ -O ^{4,6})	141
3	Diskussion	145
3.1	<i>Palladiumkomplexe</i>	145
3.1.1	Koordination von nicht-derivatisierten Glycos(id)en an Palladium(II)	145
3.1.2	Koordination von 2-Deoxyglycos(id)en an Palladium(II)	146
3.1.3	Koordination von 6-Deoxyglycos(id)en an Palladium(II)	150
3.1.4	Koordination von 2,6-Dideoxyglycos(id)en an Palladium(II)	151

3.1.5	Koordination von weiteren Kohlenhydraten an Palladium(II).....	153
3.1.6	Methylglycoside als Modelverbindungen	154
3.2	<i>Phenylboronsäureester</i>	157
3.2.1	Phenylboronsäureester von nicht-derivatisierten Glycos(id)en...	157
3.2.2	Phenylboronsäureester von 2-Deoxyglycos(id)en.....	158
3.2.3	Phenylboronsäureester von 6-Deoxyglycos(id)en und 2,6-Dideoxyglycosen	159
3.2.4	Phenylboronsäureester weiterer Kohlenhydrate.....	160
4	Zusammenfassung	161
5	Experimenteller Teil	165
5.1	<i>Analytische Methoden</i>	165
5.1.1	NMR-Spektroskopie.....	165
5.1.2	Röntgendiffraktometrie.....	166
5.1.3	Massenspektrometrie	168
5.1.4	Elementaranalyse	168
5.2	<i>Computerchemische Rechnungen</i>	168
5.3	<i>Reagenzien</i>	169
5.4	<i>Darstellung und Charakterisierung der Ausgangs-verbindungen</i>	171
5.4.1	Methyl-2-deoxy-D- <i>erythro</i> -pentopyranosid	171
5.4.2	Methyl-2-deoxy- α -D- <i>lyxo</i> -hexopyranosid	173
5.4.3	Methyl-2-deoxy- α -D- <i>arabino</i> -hexopyranosid	174
5.4.4	Methyl-2,6-dideoxy-3,4-di- <i>O</i> -acetyl- α -L- <i>arabino</i> -hexopyranosid.....	175
5.4.5	Methyl-2,6-dideoxy- α -L- <i>arabino</i> -hexopyranosid.....	177
5.4.6	2,6-Dideoxy-3,4-di- <i>O</i> -acetyl-L- <i>arabino</i> -hexose.....	178
5.4.7	2,6-Dideoxy-L- <i>arabino</i> -hexose.....	179
5.4.8	2-Deoxy-D- <i>erythro</i> -pentofuranose-5-phosphat Dinatriumsalz-Dihydrat	181
5.4.9	1,4:3,6-Dianhydro- β -D-fructofuranosyl-4-Chlor-4-deoxy- α -D-galactopyranosid	182
5.4.10	4-Chlor-4-deoxy-D-galactose	183

5.4.11	Dichlorido-ethan-1,2-diamin-palladium(II).....	185
5.4.12	Dihydroxido-ethan-1,2-diamin-palladium(II)-Lösung, Pd-en.....	186
5.4.13	Dichlorido-(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-diaminocyclohexan-palladium(II)	187
5.4.14	Dihydroxido-(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-diaminocyclohexan-palladium(II)-Lösung, Pd-chxn	188
5.4.15	Dichlorido- <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylethan-1,2-diamin-palladium(II)	189
5.4.16	Dihydroxido- <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylethan-1,2-diamin-palladium(II)- Lösung, Pd-tmen.....	190
5.5	<i>Darstellung und Charakterisierung der Palladiumkomplexe</i>	191
5.5.1	Allgemeine Darstellung der Komplexe in Lösung	191
5.5.2	Palladiumkomplexe mit 2-Deoxyzuckern	191
5.5.2.1	Methyl-2-deoxy- α -D- <i>erythro</i> -pentopyranosid	191
5.5.2.2	Methyl-2-deoxy- β -D- <i>erythro</i> -pentopyranosid	192
5.5.2.3	2-Deoxy-D- <i>erythro</i> -pentose	194
5.5.2.4	2-Deoxy-D- <i>erythro</i> -pentofuranose-5-phosphat.....	197
5.5.2.5	Methyl-2-deoxy- α -D- <i>lyxo</i> -hexopyranosid	197
5.5.2.6	2-Deoxy-D- <i>lyxo</i> -hexose	199
5.5.2.7	Methyl-2-deoxy- α -D- <i>arabino</i> -hexopyranosid	203
5.5.2.8	2-Deoxy- α -D- <i>arabino</i> -hexose.....	204
5.5.2.9	2-Deoxy-D- <i>arabino</i> -hexose-6-phosphat	207
5.5.3	Palladiumkomplexe mit 6-Deoxyzuckern	208
5.5.3.1	Methyl- α -L-fucopyranosid	208
5.5.3.2	L-Fucose	210
5.5.3.3	D-Fucose	213
5.5.3.4	Methyl- α -L-rhamnopyranosid.....	216
5.5.3.5	L-Rhamnose	217
5.5.4	Palladiumkomplexe mit 2,6-Dideoxyzuckern	220
5.5.4.1	2,6-Dideoxy-D- <i>ribo</i> -hexose	220
5.5.4.2	Methyl-2,6-dideoxy- α -L- <i>arabino</i> -hexopyranosid.....	223
5.5.4.3	2,6-Dideoxy-L- <i>arabino</i> -hexose	224
5.5.5	Palladium(II)-Komplexe weiterer Kohlenhydrate	226
5.5.5.1	3- <i>O</i> -Methyl-D-glucose.....	226

5.5.5.2	4-Chlor-4-deoxy-D-galactose	230
5.6	<i>Darstellung und Charakterisierung der Phenylboronsäureester</i>	231
5.6.1	Allgemeine SyntheseprozEDUREN.....	231
5.6.2	Phenylboronsäureester mit 2-Deoxyzuckern	232
5.6.2.1	Methyl-2-deoxy- α -D- <i>erythro</i> -pentopyranosid	232
5.6.2.2	Methyl-2-deoxy- β -D- <i>erythro</i> -pentopyranosid	232
5.6.2.3	2-Deoxy-D- <i>erythro</i> -pentose	233
5.6.2.4	Methyl-2-deoxy- α -D- <i>lyxo</i> -hexopyranosid	234
5.6.2.5	2-Deoxy-D- <i>lyxo</i> -hexose	234
5.6.2.6	Methyl-2-deoxy- α -D- <i>arabino</i> -hexopyranosid	236
5.6.2.7	2-Deoxy-D- <i>arabino</i> -hexose	237
5.6.3	Phenylboronsäureester mit 6-Deoxyzuckern	239
5.6.3.1	Methyl- α -L-fucopyranosid	239
5.6.3.2	L-Fucose	239
5.6.3.3	Methyl- α -L-rhamnopyranosid.....	240
5.6.3.4	L-Rhamnose	240
5.6.4	Phenylboronsäureester mit 2,6-Dideoxyzuckern	241
5.6.4.1	2,6-Dideoxy-D- <i>ribo</i> -hexose	241
5.6.5	Phenylboronsäureester weiterer Kohlenhydrate.....	242
5.6.5.1	3- <i>O</i> -Methyl-D-glucose.....	242
5.7	<i>Darstellung der kristallinen Verbindungen</i>	245
5.7.1	Darstellung kristalliner Palladiumkomplexe	245
5.7.1.1	$[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-ery-dPenpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (1)	245
5.7.1.2	$[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-L-ery-dPenpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})] \cdot 2.25 \text{ H}_2\text{O}$ (2)	245
5.7.1.3	$[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-D-lyx-dHexpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (3)	245
5.7.1.4	$[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-L-FucpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{2,3})] \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ (4)	246
5.7.1.5	$\{[\text{Pd}(\text{chxn})]_2(\beta\text{-D-FucpH}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2};\kappa\text{O}^{3,4})\} \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ (5)	246
5.7.1.6	$[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-L-RhapH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (6)	247
5.7.1.7	$[\text{Pd}(\text{chxn})(3\text{-O-Me-}\alpha\text{-D-GlcpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (7)	247
5.7.2	Darstellung kristalliner Phenylboronsäureester.....	247
5.7.2.1	$\text{PhB}(\text{Me-}\beta\text{-D-ery-dPenpH}_{-2}\text{-}\text{O}^{3,4})$ (8)	247
5.7.2.2	$\text{PhB}(\beta\text{-D-ery-dPenpH}_{-2}\text{-}\text{O}^{3,4})$ (9).....	248

5.7.2.3	PhB(Me- α -D- <i>lyx</i> -dHexpH ₋₂ -O ^{4,6}) (10).....	248
5.7.2.4	PhB(β -D- <i>lyx</i> -dHexpH ₋₂ -O ^{4,6}) · 0.5 CH ₂ Cl ₂ (11)	249
5.7.2.5	PhB(Me- α -D- <i>ara</i> -dHexpH ₋₂ -O ^{4,6}) (12).....	249
5.7.2.6	(PhB) ₂ (3-O-Me- α -D-GlcpH ₋₄ -O ^{1,2} :O ^{5,6}) (13)	250
5.7.3	Darstellung von weiteren kristallinen Verbindungen.....	250
5.7.3.1	Methyl-2-deoxy- β -D- <i>erythro</i> -pentopyranosid · ¹ / ₈ MeOH (14)	250
5.7.3.2	Methyl-2-deoxy- α -D- <i>lyxo</i> -hexopyranosid (15).....	251
5.7.3.3	2-Deoxy- α -D- <i>arabino</i> -hexose (16)	251
5.7.3.4	B(OH)(α / β -D- <i>lyx</i> -dHexpH ₋₂ -O ^{4,6}) (17)	252
6	Anhang.....	253
6.1	¹³ C-NMR-Verschiebungen der freien Kohlenhydrate	253
6.1.1	Chemische Verschiebungen in Wasser.....	253
6.1.2	Chemische Verschiebungen in Dimethylsulfoxid	255
6.2	Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	257
6.3	Projektionen der Elementarzellen.....	263
6.4	Graphensatz-Analysen.....	280
7	Literaturverzeichnis.....	287

Abkürzungsverzeichnis

<i>a</i>	Aldehyd (in Formeln)
A	Akzeptor in Wasserstoffbrückenbindungen
<i>ara</i>	<i>arabino</i>
br	breites Signal (NMR)
calc.	berechnet
chxn	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Cyclohexan-1,2-diamin; (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Diaminocyclohexan
CIS	<i>coordination-induced shift</i>
COSY	<i>correlated spectroscopy</i>
d	Dublett (NMR)
D	Donor in Wasserstoffbrückenbindungen
DEI	Direkteinlass, Elektronenstoßionisation
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dHex	(2-)Deoxyhexose
DMSO	Dimethylsulfoxid
dPen	(2-)Deoxypentose
EA	Elementaranalyse
en	Ethan-1,2-diamin; Ethylendiamin
<i>ery</i>	<i>erythro</i>
exp.	experimentell
<i>f</i>	Furanose (in Formeln)
FAB	<i>fast atom bombardment</i>
gef.	gefunden
Hex	Hexose
HMQC	<i>heteronuclear multiple-quantum correlation</i>
HRMS	hochauflösende Massenspektroskopie
<i>lyx</i>	<i>lyxo</i>
m	Multiplett (NMR)
Me	Methyl
MS	Massenspektroskopie
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)

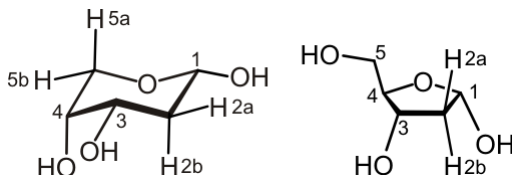
<i>p</i>	Pyranose (in Formeln)
PCM	polarisable continuum model
Pen	Pentose
Pd-chxn	wässrige Lösung von [Pd(chxn)(OH) ₂]
Pd-en	wässrige Lösung von [Pd(en)(OH) ₂]
Pd-tmen	wässrige Lösung von [Pd(tmen)(OH) ₂]
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett (NMR)
quint	Quintett (NMR)
ref.	Referenz
<i>R_f</i>	Rückhaltefaktor
<i>ribo</i>	<i>ribo</i>
s	Singulett (NMR)
sp	überlagert (engl. <i>superposed</i>) (NMR)
t	Triplett (NMR)
tmen	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethan-1,2-diamin; Tetramethylethylendiamin

Verzeichnis der kristallinen Verbindungen

- 1 $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-ery-dPenpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
- 2 $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-L-ery-dPenpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})] \cdot 2.25 \text{ H}_2\text{O}$
- 3 $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-D-lyx-dHexpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$
- 4 $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-L-FucpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{2,3})] \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$
- 5 $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-FucpH}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2};\kappa\text{O}^{3,4})] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$
- 6 $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-L-RhapH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$
- 7 $[\text{Pd}(\text{chxn})(3\text{-O-Me-}\alpha\text{-D-GlcpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$
- 8 $\text{PhB}(\text{Me-}\beta\text{-D-ery-dPenpH}_{-2}\text{-}\text{O}^{3,4})$
- 9 $\text{PhB}(\beta\text{-D-ery-dPenpH}_{-2}\text{-}\text{O}^{3,4})$
- 10 $\text{PhB}(\text{Me-}\alpha\text{-D-lyx-dHexpH}_{-2}\text{-}\text{O}^{4,6})$
- 11 $\text{PhB}(\beta\text{-D-lyx-dHexpH}_{-2}\text{-}\text{O}^{4,6}) \cdot 0.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$
- 12 $\text{PhB}(\text{Me-}\alpha\text{-D-ara-dHexpH}_{-2}\text{-}\text{O}^{4,6})$
- 13 $(\text{PhB})_2(3\text{-O-Me-}\alpha\text{-D-GlcpH}_{-4}\text{-}\text{O}^{1,2};\text{O}^{5,6})$
- 14 $\text{Me-}\beta\text{-D-ery-dPenp} \cdot \frac{1}{8} \text{ MeOH}$
- 15 $\text{Me-}\alpha\text{-D-lyx-dHexp}$
- 16 $\alpha\text{-D-ara-dHexp}$
- 17 $\text{B}(\text{OH})(\alpha\text{-D-lyx-dHexpH}_{-2}\text{-}\text{O}^{4,6})$

Konventionen

- Anstelle der im Deutschen verbreiteten Schreibweise „Desoxy-“ wird in dieser Arbeit die im Englischen übliche Bezeichnung „Deoxy-“ verwendet.
- Soweit eine eindeutige Identifizierung der H-Atome (C-Atome) in den ^1H -NMR-Spektren möglich ist, werden diese nach dem folgenden Schema benannt:



- 2-Deoxy- und 2,6-Dideoxyzucker werden anhand ihrer systematischen Namen benannt, 6-Deoxyzucker werden durch die gebräuchlichen Trivialnamen bezeichnet. Die verwendeten Abkürzungen der Kohlenhydrat-Bezeichnungen folgen den IPUAC-Regeln.^[1]
- Für die Bezeichnung der Palladiumkomplexe wird eine vereinfachte κ -Nomenklatur verwendet.
Bsp.: $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-lyx-dHex}/\text{H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}:\kappa\text{O}^{5,6})]$ (korrekte Bezeichnung des Liganden: $\beta\text{-D-lyx-dHex}/1,3,5,6\text{H}_{-4}\text{-}\kappa^2\text{O}^1,\text{O}^3:\kappa^2\text{O}^5,\text{O}^6$) bezeichnet einen dimetallierten Komplex der vierfach deprotonierten 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose in ihrer β -Furanoseform ($\beta\text{-D-lyx-dHex}/\text{H}_{-4}$). Das erste Pd(en)-Fragment koordiniert dabei über die Sauerstoffatome O1 und O3 des Zuckers ($\kappa\text{O}^{1,3}$), das zweite Fragment über die Sauerstoffatome O5 und O6 ($\kappa\text{O}^{5,6}$). Da die deprotonierten Stellen jeweils den koordinierenden entsprechen, werden diese nicht zusätzlich nummeriert.
- Die Kondensationsprodukte von Boronsäuren und Kohlenhydraten werden in der einschlägigen Literatur häufig als Komplexverbindungen bezeichnet. In dieser Arbeit wird der chemisch treffendere Begriff Boronsäureester verwendet. Um eine einheitlich Benennung der hier vorgestellten Verbindungen zu gewährleisten, werden die Ester anhand der für die Palladiumkomplexe eingeführten Systematik benannt.

Bsp.: $(\text{PhB})_2(\alpha\text{-L-FucpH}_{-4}\text{-}O^{1,2}:O^{3,4})$ bezeichnet einen Phenylboronsäurediester der L-Fucose in ihrer α -Pyranoseform ($\alpha\text{-L-FucpH}_{-4}$). Das erste Phenylborylen-Fragment (PhB) ist über die Sauerstoffatome O1 und O2 des Zuckers verestert ($O^{1,2}$), das zweite über O3 und O4 ($O^{3,4}$). Da die deprotonierten Stellen des Zuckers den Esterbindungen entsprechen, werden diese nicht zusätzlich nummeriert.

- Der Begriff *coordination-induced shift* (CIS) wird in dieser Arbeit sowohl für die Palladiumkomplexe als auch für die Phenylboronsäureester angewandt.

1 Einleitung

Kohlenhydrate sind praktisch allgegenwärtig und machen den größten Anteil an Biomasse aus. Etwa $2 \cdot 10^{11}$ t Kohlenhydrate entstehen schätzungsweise jährlich durch Photosynthese.^[2] Zusammen mit Proteinen, Nukleinsäuren und Lipiden gehören Kohlenhydrate zu den vier wichtigsten Biopolymeren, aus denen lebende Organismen aufgebaut sind. Neben den frühzeitig erkannten Funktionen als biologische Strukturelemente (z. B. Chitin) oder Energiespeicher (z. B. Stärke), spielen Kohlenhydrate in vielen biologischen Prozessen, beispielsweise durch Interaktion mit Proteinen, eine wichtige Rolle.^[3, 4]

Die chemischen Grundbausteine der Kohlenhydrate sind die sogenannten Monosaccharide, welche sich in ihrer Grundform anhand der allgemeinen Summenformel $C_nH_{2n}O_n$ beschreiben lassen. Ausgehend von Glycerinaldehyd ($n = 3$) lässt sich durch hinzufügen von HCOH-Einheiten der Monosaccharid-Stammbaum der Aldosen ableiten, wobei in der Natur hauptsächlich Pentosen ($n = 5$) und Hexosen ($n = 6$) beobachtet werden. Diese Grundformen können variiert und damit die Zahl an Monosacchariden deutlich erweitert werden. So lassen sich aus den Aldosen die Ketosen ableiten, wobei es sich um Konstitutionsisomere handelt. Der Austausch einzelner oder mehrerer Hydroxygruppen durch andere funktionelle Gruppen ist eine weitere Möglichkeit der Derivatisierung, die zur enormen Vielfalt an Monosacchariden beiträgt. So ist beispielsweise in *N*-Acetylglucosamin, dem monomeren Grundbaustein des Polysaccharids Chitin, die Hydroxygruppe am Kohlenstoffatom C2 der Glucose durch eine *N*-Acetyl-amino-Gruppe ersetzt.

1.1 Deoxyzucker

Bei Deoxyzuckern handelt es sich um Aldosen oder auch Ketosen, bei denen formal mindestens eine der Hydroxygruppen durch ein Wasserstoffatom ersetzt ist. In der Natur treten am häufigsten 6-Deoxyhexosen auf, seltener findet man Mono-deoxygenierung an den Positionen C2, C3 oder C4.^[5] Durch Substitution von zwei oder drei Hydroxygruppen durch Wasserstoffatome erhält man Di- bzw. Trideoxyzucker. Im Folgenden sollen die in dieser Arbeit verwendeten Deoxy-zucker kurz vorgestellt werden.

1 Einleitung

2-Deoxyzucker

Bei **2-Deoxy-D-erythro-pentose**, häufig mit dem Trivialnamen Deoxyribose bezeichnet, handelt es sich vermutlich um den bekanntesten Vertreter deoxygenierter Monosaccharide. Wie aus Abbildung 1.1.1 ersichtlich ist, lässt sich die 2-Deoxypentose nicht nur aus D-Ribose, sondern auch aus D-Arabinose ableiten. Als Zuckerbaustein der Desoxynukleotide bildet 2-Deoxy-D-erythro-pentose das Rückgrat der Desoxyribonukleinsäure (DNS).^[6]

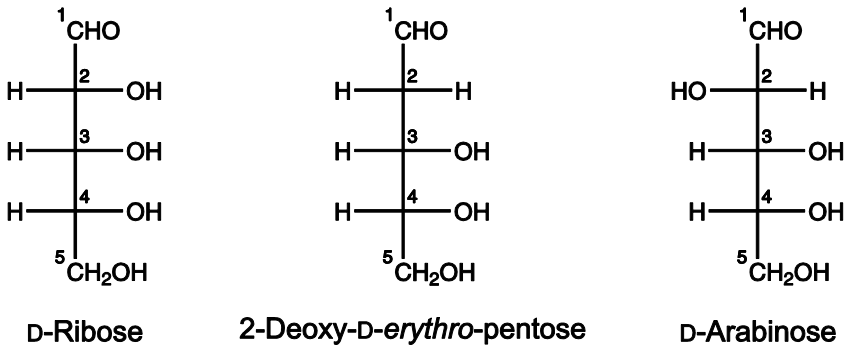


Abbildung 1.1.1: 2-Deoxy-D-erythro-pentose lässt sich durch Deoxygenierung am Kohlenstoffatom C2 aus D-Ribose oder D-Arabinose ableiten.

2-Deoxy-D-lyxo-hexose (2-Deoxy-D-galactose, 2-Deoxy-D-talose) kommt in der Natur nicht vor. Als 2-Deoxyderivat der D-Galactose kann 2-Deoxy-D-lyxo-hexose bei der Untersuchung von Galactose-verwertenden Enzymen oder beispielsweise der Untersuchung des Galactose-Transports in *E.-coli*-Bakterien eingesetzt werden.^[7-10]

2-Deoxy-D-arabino-hexose (2-Deoxy-D-glucose, 2-Deoxy-D-mannose) ist das 2-Deoxyderivat der D-Glucose. Ebenso wie diese kann 2-Deoxy-D-arabino-hexose von Zellen aufgenommen werden, wird dort jedoch nicht vollständig metabolisiert, wodurch die Glykolyse und damit das Zellwachstum gehemmt wird.^[11] Auf dieser Eigenschaft beruhen mögliche Anwendung von 2-Deoxy-D-arabino-hexose als Anti-Krebstherapeutikum.^[12, 13]

1 Einleitung

6-Deoxyzucker

Fucose (6-Deoxy-galactose) ist sowohl als D- als auch als L-Enantiomer in der Natur weit verbreitet.^[14] D-Fucose findet man beispielsweise als Bestandteil in Antibiotika und in Pflanzen.^[15, 16] Das L-Enantiomer taucht in verschiedenen Oligo- und Polysacchariden, sowie in Glykolipiden und Glykoproteinen auf.^[17] Bei Krebspatienten tritt häufig eine gesteigerte Aktivität der Fucosyltransferase auf, die zu einem deutlichen Anstieg der L-Fucose-Konzentration im Vergleich zu gesunden Menschen führt.^[18, 19]

L-Rhamnose (6-Deoxy-L-mannose), ist eines der wenigen Monosaccharide, welches in der Natur hauptsächlich als L-Enantiomer gefunden wird. Wie Fucose ist auch L-Rhamnose in der Natur weitverbreitet und kommt in Bakterien und Pflanzen vor.^[20, 21] Beispielsweise konnte es als Baustein eines Tetrasaccharids in den Sporen von *Bacillus anthracis*, dem Milzbranderreger, nachgewiesen werden.^[22] Außerdem findet man die 6-Deoxyhexose in Chaliceaminen, Antibiotika mit Antitumorwirkung.^[23, 24] Industriell findet L-Rhamnose Anwendung in Aromen.^[21]

2,6-Dideoxyzucker

2,6-Dideoxy-D-ribo-hexose (D-Digitoxose) findet man in der Natur beispielsweise als Bestandteil der Stereoidglykoside Digitoxin und Digoxin im Fingerhut (*Digitalis spec.*).^[25] Aufgrund ihrer Wirksamkeit gegenüber Herzinsuffizienz und Herzrhythmusstörungen bezeichnet man diese Stereoidglykoside auch als Herzglykoside oder herzwirksame Glykoside. Ihrer pharmakologischen Wirkung liegt eine Hemmung der Natrium-Kalium-ATPase zugrunde. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung der interzellulären Calcium-Konzentration, wodurch die Kontraktion des Herzmuskels erhöht wird.^[26, 27]

2,6-Dideoxy-L-arabino-hexose (L-Olivose, L-Canarose) ist ein seltener Zucker, der in der Natur in Form des D-Enantiomers zum Beispiel in Chromomycin A₃ gefunden wird.^[5] Die L-Form findet bei der Synthese von Anthracyclin-Analoga für die Krebstherapie Anwendung.^[28-30]

1.2 Kohlenhydrate und Koordinationschemie

Für die Koordinationschemie stellen Kohlenhydrate aufgrund ihrer Polyfunktionalität eine wichtige Klasse von Liganden dar, da sie einem Zentralatom mehrere mögliche Koordinationsstellen anbieten. Dies gilt nicht nur für Oligo- oder Polysaccharide, sondern speziell auch für reduzierende Monosaccharide. Diese sind konfigurationsinstabil, das bedeutet sie bilden in (wässriger) Lösung ein Gleichgewicht aus unterschiedlichen Isomeren aus. Für die Aldopentosen und -hexosen findet man in Lösung Furanosen (Fünfringe), Pyranosen (Sechsringe), sowie zu geringen Anteilen offenkettiges Aldehyd und Aldehyd-Hydrat. Furanosen und Pyranosen treten außerdem, je nach Stellung der Hydroxygruppe am anomeren Kohlenstoffatom, in einer α - und einer β -Konfiguration auf. Darüber hinaus können die Furanose- und Pyranosringe unterschiedliche Ringkonformationen einnehmen. In Kombination mit der Polyfunktionalität stellt ein einzelnes Monomer somit eine dynamische Ligandenbibliothek für ein Zentralatom dar. Diese Vielfältigkeit macht die Charakterisierung von Kohlenhydrat-Metall-Komplexen zu einer analytisch anspruchsvollen Aufgabe.

Welche Bindungsmuster zwischen Metall und Kohlenhydrat auftreten, hängt von mehreren Faktoren ab: im Wesentlichen von der Art des Metalls, der Wahl eines Hilfsliganden (und damit auch der Anzahl der Koordinationsstellen am Metall) und der Art der funktionellen Gruppen am Kohlenhydrat. Im Folgenden soll näher auf Palladiumkomplexe und Boronsäureester von Kohlenhydraten eingegangen werden, für Verbindungen mit anderen Elementen wird an dieser Stelle auf die Übersichtsartikel von *Verchère*, *Nagy* und *Klüfers*, sowie den darin aufgeführten Literaturstellen verwiesen.^[31-33]

1.2.1 Kohlenhydrate und Palladium

Palladium findet in der Industrie hauptsächlich Anwendung als Katalysator.^[34] Voraussetzung für den Erfolg von metallkatalysierten, enantioselektiven Reaktionen ist der Einsatz von maßgeschneiderten chiralen Liganden am Metallzentrum.^[35] Auf derivatisierten Kohlenhydraten basierende Liganden gewinnen dabei zunehmend an Bedeutung.^[36] Um Kohlenhydrate unter Umständen direkt, d. h. ohne Derivatisierung, als chirale Liganden für Metallkatalysatoren einsetzen zu können, oder um Kohlenhydrate als nachwachsende Rohstoffe durch metall-

1 Einleitung

katalysierte Reaktionen industriell nutzbar zu machen, erfordert es allerdings zunächst eines grundlegenden Verständnisses über die Koordinationschemie dieser Substanzklasse.

Ein wichtiger Schritt bei der Untersuchung von Kohlenhydrat-Komplexen mit Palladium war die Einführung des koordinierenden Lösungsmittels Pd-en, einer wässrigen Lösung von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})(\text{OH})_2]$ (en = Ethylendiamin).^[37] Damit konnte erstmals die Struktur eines Übergangsmetallkomplexes der D-Glucose von *Kunte* kristallographisch aufgeklärt, sowie die Lösungsspezies der Hexose in Pd-en NMR-spektroskopisch charakterisiert und die Methodik erfolgreich auf weitere Aldosen angewendet werden.^[38-41] Eine erste systematische, NMR-spektroskopische und kristallographische Untersuchung ausgehend von einfachen Polyolen über Methylglycopyranoside, reduzierenden Aldosen und Ketosen bis hin zu Disacchariden mit $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{OH})_2]$ (chxn = (1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan) erfolgte durch *Arendt*.^[42, 43] *Allscher* konnte diese Ergebnisse auf weitere Palladiumsonden, sowie Tri- und Oligosaccharide ausweiten und zudem wichtige Erkenntnisse über das Konformationsverhalten komplexierter Pentopyranosen liefern.^[44, 45] *Gilg* nutzte Pd-en zur Untersuchung der Koordinationschemie von Zuckerphosphaten und Nucleotiden, *Schwarz* für die Untersuchung von Aminosuktern.^[46-49]

1.2.2 Kohlenhydrate und Bor

Obwohl Bor spurenweise in allen Organismen vorkommt, ist es weder für Tiere noch für Menschen essentiell.^[34] Unentbehrlich ist Bor jedoch für das Wachstum vieler Pflanzen.^[50] Als Bestandteil der Zellwände verbrückt es als Boratdiester Ketten des Polysaccharids Rhamnogalacturonan II zu Dimeren.^[51] Weiterhin wird davon ausgegangen, dass Bor als Borsäureester von Polyolen wie Sorbitol und Mannitol innerhalb einer Pflanze transportiert werden kann.^[52]

Darüberhinaus besitzen Borverbindungen ein großes Anwendungspotential in der Kohlenhydrat-Chemie. Beispielsweise hat die Arbeitsgruppe um *Taylor* Diphenylborinsäure erfolgreich für regioselektive Alkylierung, Acetylierung und Sulfonierung von Kohlenhydraten eingesetzt.^[53-56] Phenylboronsäure kann als Schutzgruppe für Saccharide eingesetzt werden.^[57-59] Auf der reversiblen Veresterung mit Diolen basiert auch die Verwendung von Boronsäuren als Sensoren für Kohlenhydrate.^[60-65]

1 Einleitung

Obwohl die Untersuchung von Stabilitätskonstanten und Bindungsstellen von Borat-, Borsäure- und Boronsäureestern der Kohlenhydrate für die genannten Anwendung äußerst wichtig und schon ab Mitte des letzten Jahrhunderts Gegenstand intensiver Forschung war, wurde die erste Kristallstrukturbestimmung eines Phenylboronsäureesters eines reduzierenden Zuckers erst 2004 publiziert.^[57, 66-73] *Draffin* et al. berichten darin über $O^{2,3}:O^{4,5}$ -Ester der β -D-Fructopyranose.^[74] Ein Jahr später berichtete dieselbe Arbeitsgruppe über die Kristallstruktur des $O^{1,2}:O^{4,5}$ -Esters der D-Glucose in der α -Furanoseform.^[75] Durch die systematische Untersuchung von Borsäure- und Boronsäureestern einfacher Polyole, Methylglycoside und reduzierender Monosaccharide mittels NMR-Spektroskopie und Einkristallstrukturanalyse konnte *Reichvilser* einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Boronsäureester der Kohlenhydrate leisten.^[76, 77]

1.3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, das vorhandene Verständnis über das Koordinationsverhalten von Kohlenhydraten gegenüber dem Übergangsmetall Palladium und dem Hauptgruppenelement Bor zu erweitern und festzustellen, wie sich die reduzierte Anzahl an Hydroxygruppen in Deoxyzuckern auf die zu erwartenden Bindungsmuster auswirkt.

Im Vordergrund steht dabei die Charakterisierung der Gleichgewichte unterschiedlicher Bindungsisomere in Lösung anhand von NMR-Techniken. Soweit möglich sollen einzelne, in Lösung nachgewiesene Spezies anhand von Einkristallstrukturbestimmungen bestätigt werden. Weiterhin soll die Tauglichkeit von DFT-Berechnungen NMR-chemischer Verschiebungen zur Identifikation bzw. Bestätigung der ermittelten Lösungsspezies untersucht werden.

2 Ergebnisse

2.1 Palladiumkomplexe

2.1.1 2-Deoxyzucker

2.1.1.1 Methyl-2-deoxy-D-*erythro*-pentopyranosid

In wässriger Lösung liegt das Methyl- α -pyranosid der 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose in einem Gleichgewicht der beiden Sesselkonformationen 1C_4 und 4C_1 vor. Das entsprechende Methyl- β -pyranosid behält in Lösung dagegen die 1C_4 -Konformation des Feststoffes (siehe Kapitel 2.3.1).

Löst man die Methylpyranoside in einem koordinierenden Lösungsmittel Pd-L (L = en, chxn, tmen) so bilden sich 1,2-Diolato-Komplexe vom Typ $[Pd(L)(Me-\alpha/\beta-D-ery-dPenpH_{-2}-\kappa O^{3,4})]$. Die $\kappa O^{3,4}$ -Koordination lässt sich im ${}^{13}C$ -NMR-Spektrum anhand der CIS-Werte von 8.4–9.2 ppm und 9.6–10.2 ppm für die Kohlenstoffatome C3 bzw. C4 belegen (Tabelle 2.1.1).

Die Metallierung des Methyl- α -pyranosids fixiert den Pyranosering in der 1C_4 -Konformation, wie sich anhand einer Analyse der ${}^3J_{H,H}$ -Kopplungskonstanten über die Karplus-Beziehung belegen lässt (Tabelle 2.1.2).^[78] Die stabile 1C_4 -Konformation wird auch für die Metallierung des β -konfigurierten Isomers mit dem Pd(chxn)- und dem Pd(tmen)-Fragment beobachtet, wie die ${}^3J_{1,2a}$ - und ${}^3J_{1,2b}$ -Kopplungskonstanten von 2.8/3.0 Hz für den Pd(chxn)-Komplex und 3.0/3.3 Hz für den Pd(tmen)-Komplex ergeben. Die Signale im 1H -NMR-Spektrum des entsprechenden Pd(en)-Komplexes, $[Pd(en)(Me-\beta-D-ery-dPenpH_{-2}-\kappa O^{3,4})]$, zeigen ein kompliziertes Aufspaltungsmuster, das eine genaue Bestimmung der Kopplungskonstanten nicht erlaubt. Allerdings weist der Pd(en)-Komplex keine signifikanten Unterschiede in den ${}^{13}C$ -NMR-chemischen Verschiebungen gegenüber den Komplexen der Pd(chxn)- und Pd(tmen)-Fragmente auf (Tabelle 2.1.1), welche bei einer unterschiedlichen Konformation des Pyranoserings zu erwarten wäre. Daraus lässt sich indirekt auf die 1C_4 -Konformation schließen. Die beobachteten Lösungsspezies der beiden Methylpyranoside sind in Abbildung 2.1.1 veranschaulicht.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1.1: Beobachtete (δ_{exp}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Palladiumkomplexe $[\text{Pd}(\text{L})(\text{Me-}\alpha/\beta\text{-D-ery-dPenpH-}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ in D_2O .^a

			C1	C2	C3	C4	C5	OMe
Me- α -D-ery-dPenp								
Pd(en)	$\kappa O^{3,4}$	δ_{exp}	102.1	37.2	76.7	77.3	65.9	56.8
		$\Delta\delta$	0.9	2.8	9.1	10.2	0.7	0.1
Pd(chxn)	$\kappa O^{3,4}$	δ_{exp}	102.2	37.3	76.6	77.3	66.1	56.8
		$\Delta\delta$	1.0	2.9	9.0	10.2	0.9	0.1
Pd(tmen)	$\kappa O^{3,4}$	δ_{exp}	102.2	35.5	73.4	77.5	63.3	56.8
		$\Delta\delta$	1.0	3.0	8.8	9.6	0.1	0.1
Me- β -D-ery-dPenp								
Pd(en)	$\kappa O^{3,4}$	δ_{exp}	100.1	35.5	73.4	77.5	63.3	55.5
		$\Delta\delta$	0.9	3.0	8.8	9.6	0.1	1.0
Pd(chxn)	$\kappa O^{3,4}$	δ_{exp}	100.1	35.5	73.0	77.6	63.1	55.4
		$\Delta\delta$	0.9	3.0	8.4	9.7	−0.1	0.9
Pd(tmen)	$\kappa O^{3,4}$	δ_{exp}	100.2	35.4	73.1	77.6	63.3	55.5
		$\Delta\delta$	1.0	2.9	8.5	9.7	0.1	1.0

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$, entspricht dem CIS. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben.

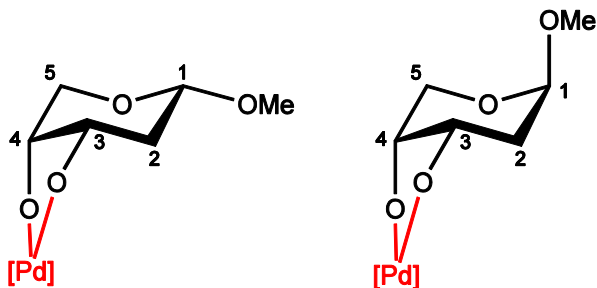


Abbildung 2.1.1: Beobachtete Lösungsspezies von Methyl- α -D-erythro-pentopyranosid (links) und Methyl- β -D-erythro-pentopyranosid (rechts) in Pd-L (L = en, chxn, tmen).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1.2: Beobachtete (in D₂O) und berechnete ³J_{H,H}-Kopplungskonstanten der freien und metallierten Spezies der Methyl-2-deoxy-D-*erythro*-pentopyranoside.

	³ J _{H,H}	1,2a	1,2b	2a,3	2b,3	3,4	4,5a	4,5b	Konformation
<i>Me-α-D-ery-dPenp</i>									
idealisiert		2.6	10.4	3.7	11.5	2.5	0.7	2.4	¹ C ₄
idealisiert		2.4	2.4	1.8	3.5	2.5	4.3	10.4	⁴ C ₁
frei		2.6	7.9	4.6	10.3	3.4	2.0	4.1	¹ C ₄ ↔ ⁴ C ₁
Pd(en)	κO ^{3,4}	2.1	9.2	5.2	10.4	4.1	1.7	2.5	¹ C ₄
Pd(chxn)	κO ^{3,4}	2.0	9.5	5.3	10.7	4.4	1.5	2.0	¹ C ₄
Pd(tmen)	κO ^{3,4}	1.7	9.6	5.0	10.6	4.3	–	1.7	¹ C ₄
<i>Me-β-D-ery-dPenp</i>									
idealisiert		2.4	2.4	3.7	11.5	2.5	0.7	2.4	¹ C ₄
idealisiert		10.4	2.6	1.8	3.5	2.5	4.3	10.4	⁴ C ₁
frei		–	–	4.8	3.5	–	–	–	¹ C ₄
14 ^b		1.7	3.6	4.3	11.7	2.7	1.0	2.3	¹ C ₄
Pd(en)	κO ^{3,4}	–	–	4.8	–	–	–	–	¹ C ₄
Pd(chxn)	κO ^{3,4}	2.8	3.0	5.0	–	–	1.7	3.3	¹ C ₄
1 ^c	κO ^{3,4}	2.0	3.2	4.9	11.4	3.4	1.3	2.0	¹ C ₄
Pd(tmen)	κO ^{3,4}	3.0	3.3	4.7	10.2	–	2.5	3.3	¹ C ₄

^a Idealisierte und aus Kristallstrukturen berechnete Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] Für die H–C–C–H-Torsionswinkel der idealisierten Konformationen wurden Vielfache von 60° verwendet.^b Me-β-D-*ery*-dPenp in Kristallen von **14**. ^c [Pd(chxn)(Me-β-D-*ery*-dPenpH₂-κO^{3,4})] in Kristallen von **1**.

Durch langsames Eindiffundieren von Aceton in eine Lösung von Methyl-2-deoxy-β-D-*erythro*-pentopyranosid in Pd-chxn konnten Kristalle von [Pd(chxn)(Me-β-D-*ery*-dPenpH₂-κO^{3,4})] · 2 H₂O (**1**) isoliert werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *P*2₁ mit zwei kristallographisch unabhängigen Komplexmolekülen, wovon eines in Abbildung 2.1.2 dargestellt ist. Eine Analyse der Faltungsparameter nach *Cremer* und *Pople* liefert für beide Moleküle eine fast unverzerrte ¹C₄-Konformation und bestätigt damit das Ergebnis der NMR-Untersuchung.^[81] Im Kristall ist ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückenbindungssystem vorhanden, welches ein zweidimensionales Netzwerk parallel zur kristallographischen (1 0 0)-

2 Ergebnisse

Ebene ausbildet. Die Moleküle des Kristallwassers bilden dabei paarweise Ketten aus, welche sich nach der Graphensatzanalyse durch die Deskriptoren $C_2^2(4)$ (binärer Graphensatz: $O91-H911 \cdots O92-H921$ bzw. $O93-H931 \cdots O94-H941$) beschreiben lassen.^[82, 83] Die beiden kristallographisch unabhängigen Komplexmoleküle sind durch ein zyklisches Wasserstoffbrückenbindungsmuster vom Typ $R_2^2(8)$ (binärer Graphensatz: $N1-H712 \cdots O10-Pd2-N3-H731 \cdots O3-Pd1$) miteinander verbunden. Ein Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückenbindungssystem ist in Abbildung 2.1.3 dargestellt, darüber hinaus gibt Tabelle 2.1.3 einen Überblick über die Abstände und Winkel der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen. Die vollständige Analyse des unären und binären Graphensatzes befindet sich im Anhang (Kapitel 6.4).

Tabelle 2.1.3: Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in **1**.

D	H	A	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H \cdots A
N1	H711	O93	0.92	2.31	3.138(7)	150
N1	H712	O10	0.92	2.03	2.920(8)	162
N2	H721	O9 ⁱ	0.92	1.90	2.814(8)	171
N2	H722	O93 ⁱⁱ	0.92	2.59	3.322(6)	137
N3	H731	O3	0.92	1.89	2.789(8)	166
N3	H732	O91	0.92	2.31	3.092(7)	143
N4	H741	O92 ⁱⁱⁱ	0.92	2.20	2.937(7)	137
N4	H742	O4 ⁱⁱⁱ	0.92	1.96	2.879(8)	172
O91	H911	O92 ^v	0.82(2)	1.90(2)	2.721(5)	177(5)
O91	H912	O10	0.82(2)	1.93(2)	2.737(6)	166(6)
O92	H921	O91	0.82(2)	1.91(2)	2.688(4)	157(3)
O92	H922	O9 ⁱ	0.80	2.14	2.736(6)	130.9
O93	H931	O94	0.84(2)	1.91(4)	2.671(6)	150(7)
O93	H932	O4 ^{iv}	0.84(2)	1.92(2)	2.761(6)	173(6)
O94	H941	O93 ⁱⁱ	0.84(2)	1.90(2)	2.733(6)	170(6)
O94	H942	O3 ⁱⁱ	0.83(2)	1.89(2)	2.710(6)	174(6)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, y-1, z$; ⁱⁱ $-x+1, y-0.5, -z+1$; ⁱⁱⁱ $x, y+1, z$; ^{iv} $-x+1, y+0.5, -z+1$;

^v $-x+1, y+0.5, -z$.

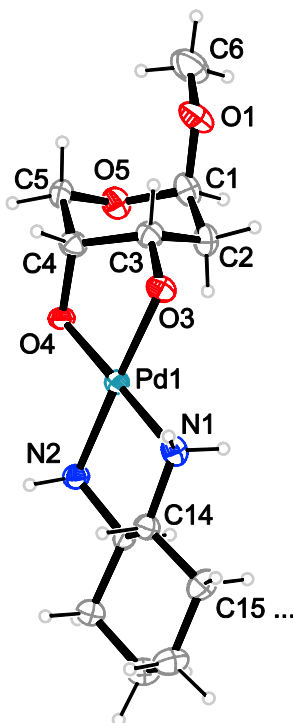


Abbildung 2.1.2: ORTEP-Darstellung von $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-ery-dPenp3,4H}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ in Kristallen des Dihydrats. Dargestellt ist eines von zwei in der asymmetrischen Einheit enthaltenen Komplexmolekülen. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Molekül 1: Pd1–N1 2.054(5), Pd1–N2 2.038(5), Pd1–O3 2.015(4), Pd1–O4 2.004(4); N1–Pd1–N2 84.27(19), O3–Pd1–O4 85.82(15); O3–C3–C4–O4 $-50.5(5)$; Faltungsparemeter Pyranosering: O5–C1–...: $Q = 0.550(4) \text{ \AA}$, $\theta = 177.7(4)^\circ$. Molekül 2: Pd2–N3 2.034(5), Pd2–N4 2.048(5), Pd2–O9 2.011(4), Pd2–O10 2.000(4); N3–Pd2–N4 84.18(19), O9–Pd2–O10 85.99(15); O9–C9–C10–O10 $-50.2(5)$; Faltungsparemeter Pyranosering: O11–C7–...: $Q = 0.553(4) \text{ \AA}$, $\theta = 177.5(4)^\circ$.

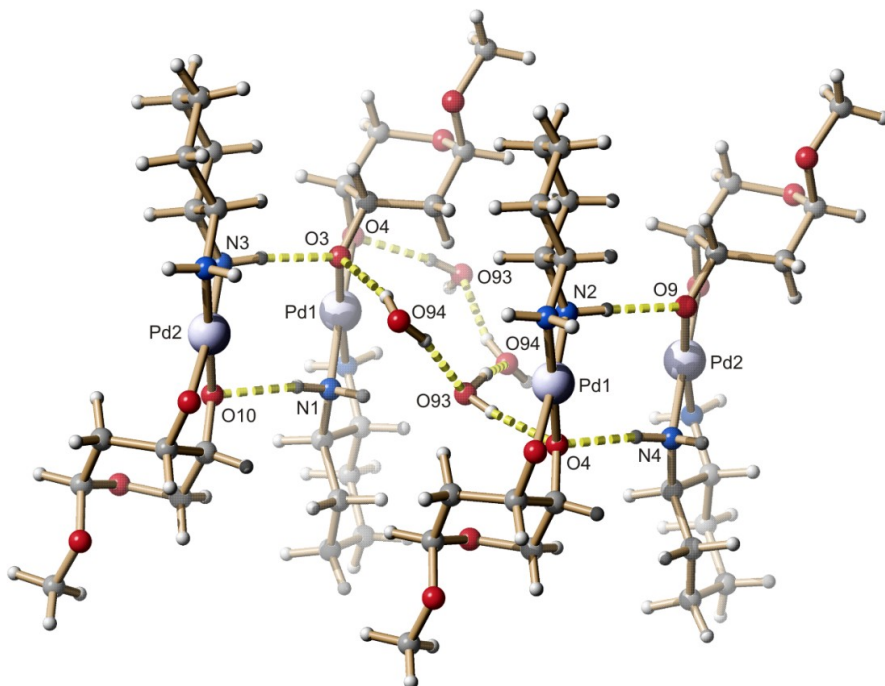


Abbildung 2.1.3: SCHAKAL-Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **1**. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Palladium (hellblau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau).

2.1.1.2 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose

In einer wässrigen Lösung von 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose beobachtet man ein Gleichgewicht der α - und β -Pyranosen, sowie α - und β -Furanosen im Verhältnis 42:43:5:10 (bei 0 °C), wobei beide Pyranosen eine 1C_4 -Sesselkonformation einnehmen.^[84]

Löst man 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose in Pd-L (L = en, chxn, tmen) in einem molaren Verhältnis von Palladium zu Pentose von 1.2:1, so lassen sich jeweils drei Lösungsspezies beobachten. Dabei handelt es sich um den $\alpha f\text{-}\kappa O^{1,3}$ -, $\alpha p\text{-}\kappa O^{3,4}$ - und den $\beta p\text{-}\kappa O^{3,4}$ -Komplex. In Pd-en und Pd-chxn ist der 1,3-Diolato-Komplex die Hauptspezies, in Pd-tmen dagegen der 1,2-Diolato-Komplex der α -Pyranose mit

2 Ergebnisse

der Koordination von Palladium an die Sauerstoffatome O3/O4. Abbildung 2.1.4 gibt einen Überblick über die Lösungsspezies und ihre Verteilung.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 2.1.5) beobachtet man im Falle der $\alpha/\kappa\text{O}^{1,3}$ -Koordination für an die koordinierenden Sauerstoffatome bindenden Kohlenstoffatome C1 und C3 schwache Tieffeldverschiebungen von 0.3–3.1 ppm, und eine etwas ausgeprägtere Tieffeldverschiebung für das verbrückende Kohlenstoffatom C2 von 3.4–3.9 ppm (Tabelle 2.1.4). Dagegen führt die *cis*-1,2-Diolato-Koordination über die Sauerstoffatome O3/O4 zu größeren CIS-Werten von 8.5–10.0 ppm für die $^{13}\text{C}3$ - und $^{13}\text{C}4$ -Signale, wie auch schon bei den Palladiumkomplexen der Methylpyranoside im vorangegangenen Kapitel beobachtet wurde.

Wie die $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten in Tabelle 2.1.5 belegen, bleibt bei der 3,4-Metallierung der α -Pyranose durch das Pd(en)- und das Pd(chxn)-Fragment die $^1\text{C}_4$ -Konformation der freien 2-Deoxy- α -D-*erythro*-pentose erhalten. Das Pd(tmen)-Fragment induziert dagegen eine Fluktuation zwischen den beiden Sesselkonformationen $^1\text{C}_4$ und $^4\text{C}_1$. Wie aus Tabelle 2.1.4 und Abbildung 2.1.5 ersichtlich, spiegelt sich die Fluktuation auch in den ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen wieder. Während die Signallagen der Pd(en)- und Pd(chxn)-Komplexe untereinander keine signifikanten Unterschiede aufweisen, finden sich im Vergleich dazu für die ^{13}C -NMR-Resonanzen von C1, C2, C4 und C5 von [Pd(tmen)(α -D-*ery*-dPenpH $_{-2}$ - $\kappa\text{O}^{3,4}$)] Hochfeldverschiebungen bis zu 2.9 ppm gegenüber den entsprechenden Pd(en)- und Pd(chxn)-Komplexen.

2 Ergebnisse

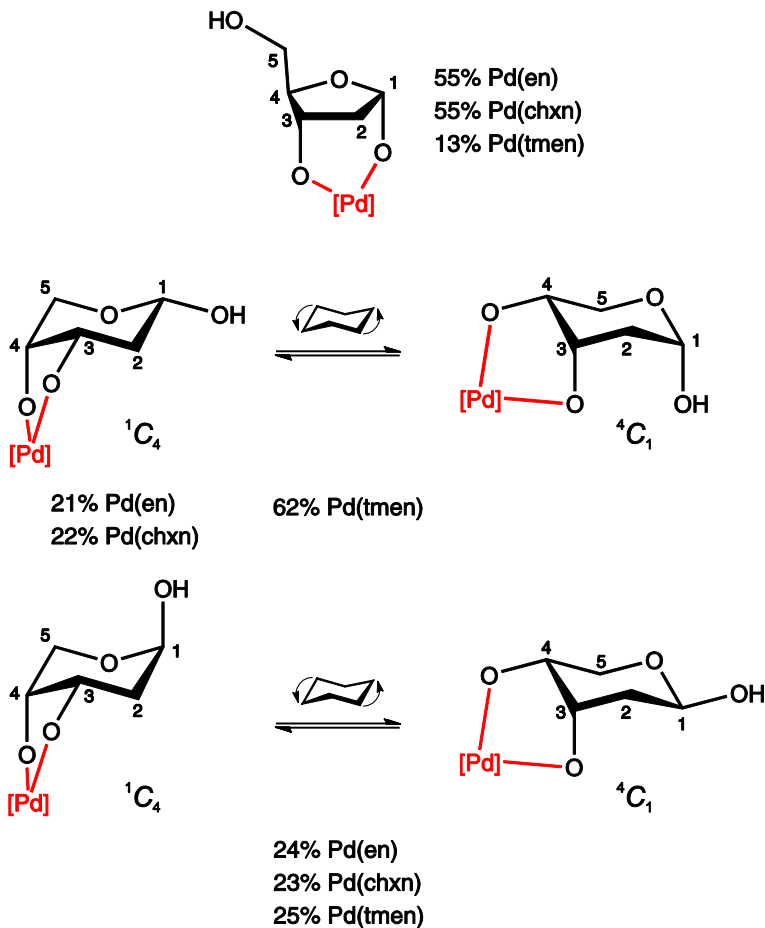



Abbildung 2.1.4: Beobachtete Lösungsspezies von 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose in Pd-L (L = en, chxn, tmen): [Pd(L)(α -D-*ery*-dPenpH₂- $\kappa O^{1,3}$)] (oben), [Pd(L)(α -D-*ery*-dPenpH₂- $\kappa O^{3,4}$)] (Mitte) und [Pd(L)(β -D-*ery*-dPenpH₂- $\kappa O^{3,4}$)] (unten). Der Anteil der jeweiligen Lösungsspezies ist auf ein molares Verhältnis von 1:1.2 bezogen.  bezeichnet die $^1C_4 \rightleftharpoons ^4C_1$ -Fluktuation.

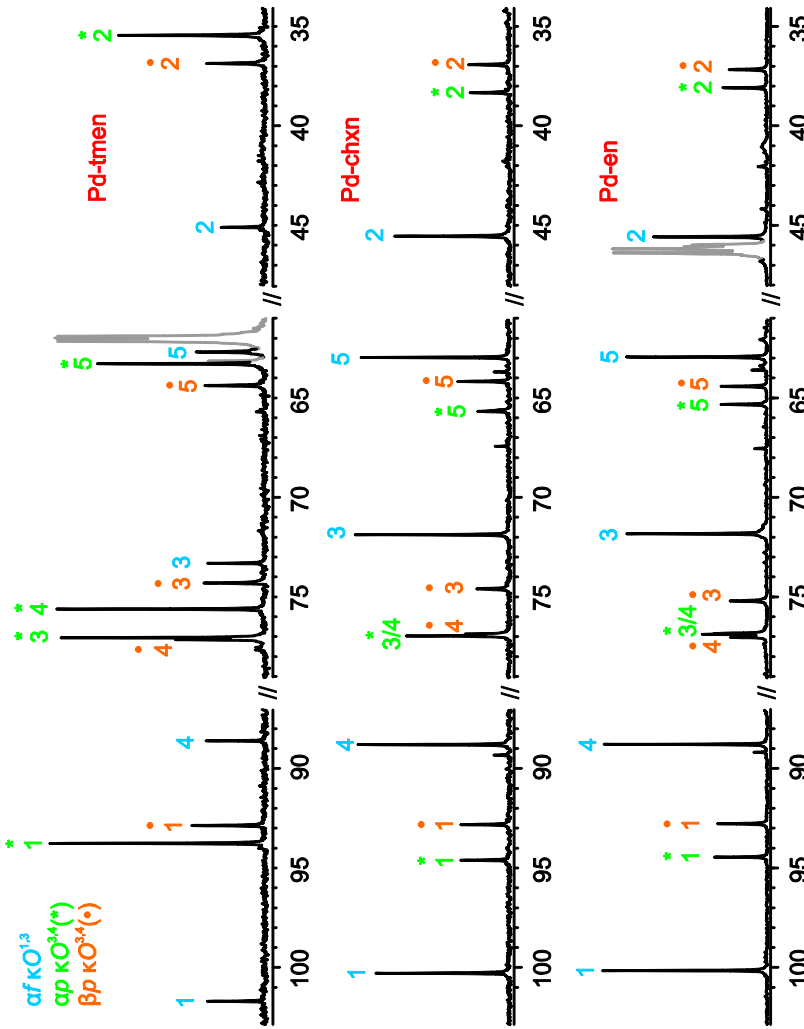


Abbildung 2.1.5: ^{13}C -NMR-Spektren für Umsetzungen von 2-Deoxy-D-erythro-pentose mit $[\text{Pd}(\text{L})(\text{OH})_2]$ (L = en, chxn, tmen). Signale der Hilfsliganden sind in grau dargestellt.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1.4: Beobachtete (δ_{exp}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Palladiumkomplexe von 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose mit den Pd(L)-Fragmenten (L = en, chxn, tmen) in D_2O .^a

			C1	C2	C3	C4	C5
Pd(en)	$\alpha\text{f-}\kappa\text{O}^{1,3}$	δ_{exp}	100.2	45.6	71.8	88.8	62.9
		$\Delta\delta$	1.6	3.9	0.3	2.9	0.8
	$\alpha\text{p-}\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	94.5	38.1	76.9	77.0	65.3
		$\Delta\delta$	0.1	2.4	8.9	9.9	−1.3
	$\beta\text{p-}\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	92.8	37.2	75.2	76.9	64.4
		$\Delta\delta$	0.6	2.9	10.0	9.0	1.0
Pd(chxn)	$\alpha\text{f-}\kappa\text{O}^{1,3}$	δ_{exp}	100.3	45.5	71.9	88.8	63.0
		$\Delta\delta$	1.7	3.8	0.4	2.9	0.9
	$\alpha\text{p-}\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	94.6	38.3	77.0	77.0	65.7
		$\Delta\delta$	0.2	2.6	9.0	9.9	−0.9
	$\beta\text{p-}\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	92.8	36.9	74.6	76.9	64.2
		$\Delta\delta$	0.6	2.6	9.4	9.0	0.8
Pd(tmen)	$\alpha\text{f-}\kappa\text{O}^{1,3}$	δ_{exp}	101.7	45.1	73.3	88.6	63.1
		$\Delta\delta$	3.1	3.4	1.8	2.7	1.0
	$\alpha\text{p-}\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	93.7	35.4	77.0	75.6	63.3
		$\Delta\delta$	−0.7	−0.3	9.0	8.5	−3.3
	$\beta\text{p-}\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	92.8	36.8	74.3	77.1	64.5
		$\Delta\delta$	0.6	2.5	9.1	9.2	1.1

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$; entspricht dem CIS. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben.

Während die freie β -Pyranoseform der 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose in wässriger Lösung in $^1\text{C}_4$ -Konformation vorliegt, induziert die $\kappa\text{O}^{3,4}$ -Koordination an die Pd(L)-Fragmente (L = en, chxn, tmen) eine Fluktuation zwischen $^1\text{C}_4$ und $^4\text{C}_1$, wie sich aus der Analyse der $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten in Tabelle 2.1.5 ableiten lässt. Unterstützt wird das Ergebnis durch die Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-L-ery-dPenpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})] \cdot 2.25 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**). Die Analyse der Faltungsparameter für den Pyranosering ergibt eine fast unverzerrte $^1\text{C}_4$ -Konformation. Da die $^1\text{C}_4$ -Konformation der $^4\text{C}_1$ -Konformation des D-Enantiomers entspricht, ist die

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1.5: Beobachtete (in D₂O) und berechnete $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten der freien 2-Deoxy- α/β -D-*erythro*-pentopyranose und der Palladiumkomplexe [Pd(L)(α/β -D-*ery*-dPenpH- $_2$ - $\kappa\text{O}^{3,4}$)].^a

	$^3J_{\text{H,H}}$	1,2a	1,2b	2a,3	2b,3	3,4	4,5a	4,5b	Konformation
idealisiert	αp	2.6	10.4	3.7	11.5	2.5	0.7	2.4	1C_4
idealisiert	αp	2.4	2.4	1.8	3.5	2.5	4.3	10.4	4C_1
frei	αp	2.2	9.4	–	9.4	–	1.5	–	1C_4
idealisiert	βp	2.4	2.4	3.7	11.5	2.5	0.7	2.4	1C_4
idealisiert	βp	10.4	2.6	1.8	3.5	2.5	4.3	10.4	4C_1
frei	βp	3.6	3.6	4.4	–	–	2.2	4.5	1C_4
Pd(en)	$\alpha f\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}$	4.4	<1	5.0	<1	<1	5.2		
	$\alpha p\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}$	1.9	8.5	4.7	–	–	–	–	1C_4
	$\beta p\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}$	5.6	2.8	4.7	–	–	–	–	$^1C_4 \rightleftharpoons ^4C_1$
Pd(chxn)	$\alpha f\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}$	4.7	<1	4.7	<1	<1	5.5		
	$\alpha p\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}$	1.6	8.9	–	–	–	–	–	1C_4
	$\beta p\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}$	5.0	3.0	5.0	–	–	–	–	$^1C_4 \rightleftharpoons ^4C_1$
Pd(tmen)	$\alpha f\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}$	4.7	<1	4.7	<1	<1	5.1		
	$\alpha p\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}$	2.5	4.4	3.0	6.6	–	4.4	5.6	$^1C_4 \rightleftharpoons ^4C_1$
	$\beta p\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}$	5.0	3.0	–	8.0	1.9	3.3	5.5	$^1C_4 \rightleftharpoons ^4C_1$

^a Idealisierte Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] Für die H–C–C–H-Torsionswinkel der idealisierten Konformationen wurden Vielfache von 60° verwendet.

Sesselkonformation im Kristall des Pd(tmen)-Chelats gegenüber der im Kristall der freien 2-Deoxy- β -*erythro*-pentose invertiert.^[85]

2 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einem Komplexmolekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 2.1.6). Es handelt sich dabei um den bisher einzigen strukturell aufgeklärten Palladiumkomplex eines reduzierenden Kohlenhydrats, bei dem das am anomeren Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoffatom O1 nicht an der Koordination beteiligt ist, sondern als freie Hydroxygruppe vorliegt.

Für das Kristallwasser konnte kein vollständiges Wasserstoffbrückenbindungssystem erstellt werden. Die einzige Donorfunktion im Komplexmolekül bildet eine diskrete Wasserstoffbrückenbindung vom Typ $D(2)$ ($O1-H81 \cdots O91$) aus. Die dazugehörigen kristallographischen Daten können Abbildung 2.1.6 entnommen werden.

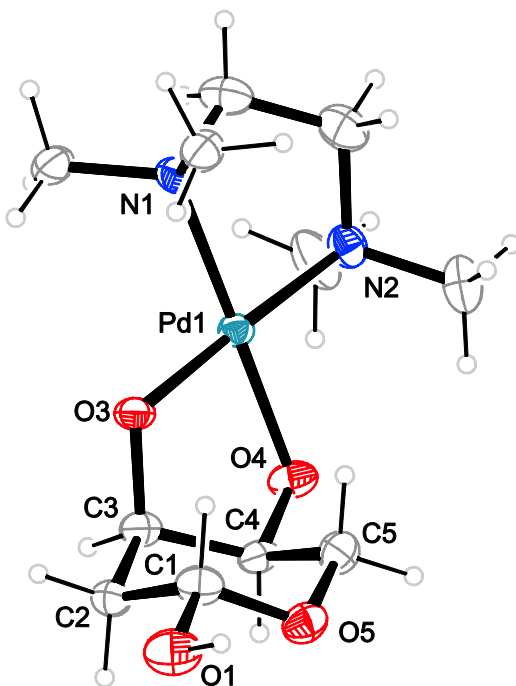


Abbildung 2.1.6: ORTEP-Darstellung von $[Pd(tmen)(\beta\text{-L-ery-dPenpH}_2\text{-}\kappa O^{3,4})]$ in Kristallen des 2.25 Hydrats. Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Pd–N1 2.067(3), Pd–N2 2.059(3), Pd–O3 1.991(3), Pd–O4 1.994(3); N1–Pd–N2 85.70(13), O3–Pd–O4 85.12(11); O3–C3–C4–O4 $-48.2(4)$; Faltungsparameter: Pyranosering: O5–C1–...: $Q = 0.578(4)$ \AA , $\theta = 173.4(4)^\circ$. Abstand [\AA] und Winkel [$^\circ$] für D–H \cdots A: O1–H1 0.84, H1 \cdots O91ⁱ 1.98, O1 \cdots O91ⁱ 2.776(4), O1–H1 \cdots O91ⁱ 158 (Symmetrieschlüssel: ⁱ $x+0.5, -y+0.5, -z+1$).

2.1.1.3 Unterstützende DFT-Berechnungen zur Konformationsanalyse

Der Einfluss der Konformation auf die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen kann dazu genutzt werden, um anhand von computerchemischen Berechnungen Aussagen über die Konformation eines Moleküls zu stützen.^[86] Dafür wurden die Strukturen der (Me-) αp - $\kappa O^{3,4}$ - und (Me-) βp - $\kappa O^{3,4}$ -Komplexe mit den Pd(L)-Fragmenten (L = en, chxn, tmen) jeweils in der 1C_4 - und in der 4C_1 -Sesselkonformation optimiert und die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen berechnet. Für die Palladiumkomplexe der α -D-*ery*-dPenp3,4H₂-Liganden in 4C_1 wurden zwei unterschiedliche Strukturen optimiert. In einem ersten Konformer (K1) wurde die Hydroxygruppe O1–H so orientiert, dass eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen O1–H \cdots O3 resultiert. Für ein zweites Konformer (K2) wurden die Startbedingungen für die Optimierung so gewählt, dass keine Wasserstoffbrückenbindung gebildet wird (Abbildung 2.1.8). Die Konformere K1 wurden für die Berechnung der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen herangezogen.

Die Strukturoptimierungen wurden in der Gasphase mit der Methode B3LYP und den Basissätzen 6-31+G(2d,p) für C, H, N, O und SDD für Pd unter Anwendung sehr strenger Konvergenzkriterien durchgeführt. Für die optimierten Strukturen wurden jeweils Frequenzanalysen durchgeführt, um sicherzustellen, dass es sich um Minimumstrukturen handelt.

Die Abschirmungskonstanten σ wurden mit der Methode PBE1PBE und den Basisätzen 6-311++G(2d,p) für C, H, N, O und SDD für Pd berechnet. Das Lösungsmittel H₂O wurde durch das *polarizable continuum model* (PCM) berücksichtigt.^[87]

Um aus den berechneten Abschirmungskonstanten σ die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen δ_{calc} zu erhalten, wurde der Pd(en)-Komplex von Ethylenglycol, [Pd(en)(EthdH₂- $\kappa O^{1,2}$)], als Verschiebungsreferenz verwendet.^[88] Die Berechnung erfolgte anhand der nachfolgenden Formel:

$$\delta_{\text{calc}} = \sigma_{\text{PdEthdH}_2} - \sigma_{\text{calc}} + \delta_{\text{PdEthdH}_2} = 109.0435 - \sigma_{\text{calc}} + 72.9$$

Eine mögliche Fluktuation wurde berücksichtigt, indem der Mittelwert der Abschirmungskonstanten für 1C_4 und 4C_1 verwendet wurde.

2 Ergebnisse

¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen

Für [Pd(L)(Me- α -D-*ery*-dPenpH₂- κ O^{3,4})] (L = en, chxn, tmen) und [Pd(L)(α -D-*ery*-dPenpH₂- κ O^{3,4})] (L = en, chxn) stimmen die berechneten ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen für die ¹C₄-Konformation am besten mit den experimentell erhaltenen Werten überein. Dagegen korrelieren die Werte für [Pd(tmen)(α -D-*ery*-dPenpH₂- κ O^{3,4})] besser, wenn ein ¹C₄ ⇌ ⁴C₁-Gleichgewicht für das Molekül berücksichtigt wird. So wird die durchschnittliche Abweichung zwischen Experiment und Rechnung von 1.5 ppm für den Sessel in ¹C₄ bzw. 2.5 ppm für ⁴C₁ auf 0.8 ppm reduziert, wenn Fluktuation zwischen beiden Formen berücksichtigt wird. Auch für die κ O^{3,4}-Chelatkomplexe der reduzierenden β -Pyranose stimmen experimentell erhaltene und berechnete ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen am besten unter Berücksichtigung von Fluktuation überein.

Die einzige Unstimmigkeit zur Konformationsanalyse anhand der Kopplungskonstanten ergibt sich für [Pd(en)(Me- β -D-*ery*-dPenpH₂- κ O^{3,4})]. Hier wird die beste Übereinstimmung für ein ¹C₄ ⇌ ⁴C₁-Gleichgewicht erhalten, aber eine stabile ¹C₄-Konformation aus den experimentellen ¹³C-NMR-Daten abgeleitet. Für die entsprechenden Pd(chxn)- und Pd(tmen)-Komplexe des Methyl- β -pyranosids ergeben sich für eine stabile ¹C₄-Konformation und für Fluktuation dieselben durchschnittlichen Abweichungen. Tabelle 2.1.6 fasst die Ergebnisse der NMR-Berechnungen zusammen.

Tabelle 2.1.6: Berechnete (δ_{calc}) ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Palladiumkomplexe [Pd(L)(Me- α/β -D-*ery*-dPenpH₂- κ O^{3,4})] und [Pd(L)(α/β -D-*ery*-dPenpH₂- κ O^{3,4})] in D₂O.^a

		C1	C2	C3	C4	C5
Me- <i>ap</i> , Pd(en)	$\delta_{\text{calc}}(^1\text{C}_4)$	99.0	36.5	76.6	77.4	66.1
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-3.1	-0.7	-0.1	-0.1	-0.2
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	0.8				
	$\delta_{\text{calc}}(^4\text{C}_1)$	94.8	35.3	75.8	74.7	57.8
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-7.3	-1.9	-0.9	-2.6	-8.1
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	4.2				
	$\delta_{\text{calc}}(^4\text{C}_1 \rightleftharpoons ^1\text{C}_4)$	96.6	35.9	76.2	76.0	61.9
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-5.2	-1.3	-0.5	-1.3	-4.0
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	2.4				

2 Ergebnisse

		C1	C2	C3	C4	C5
Me- αp , Pd(chxn)	$\delta_{\text{calc}}(^1C_4)$	99.0	36.5	76.6	77.3	66.2
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-3.2	-0.8	0.0	0.0	0.1
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	0.8				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1)$	94.9	35.5	75.7	74.6	57.9
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-7.3	-1.8	-0.9	-2.7	-8.2
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	4.2				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1 \Leftrightarrow ^1C_4)$	96.9	36.0	76.1	75.9	62.0
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-5.3	-1.3	-0.5	-1.4	-4.1
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	2.5				
Me- αp , Pd(tmen)	$\delta_{\text{calc}}(^1C_4)$	99.1	36.5	77.3	78.2	66.4
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-3.1	-0.9	0.5	1.1	0.2
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	1.2				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1)$	95.0	35.8	76.4	75.8	58.1
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-7.2	-1.6	-0.4	-1.3	-8.1
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	3.7				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1 \Leftrightarrow ^1C_4)$	97.0	36.2	76.8	77.0	62.3
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-5.2	-1.2	0.0	-0.1	-3.9
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	2.1				
Me- βp , Pd(en)	$\delta_{\text{calc}}(^1C_4)$	98.3	34.1	70.7	77.7	62.5
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-1.8	-1.4	-2.7	0.2	-0.8
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	1.4				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1)$	96.6	36.7	77.8	74.8	65.2
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-3.5	1.2	4.4	-2.7	1.9
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	2.7				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1 \Leftrightarrow ^1C_4)$	97.5	35.4	74.3	76.3	63.8
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-2.6	-0.1	0.9	-1.2	0.5
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	1.1				
Me- βp , Pd(chxn)	$\delta_{\text{calc}}(^1C_4)$	98.4	34.1	70.6	77.6	62.5
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-1.7	-1.4	-2.4	0.0	-0.6
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	1.2				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1)$	96.6	36.7	77.7	74.7	65.3
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-3.5	1.2	4.7	-2.9	2.2
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	2.9				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1 \Leftrightarrow ^1C_4)$	97.5	35.4	74.1	76.1	63.9
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-2.6	-0.1	1.1	-1.5	0.8
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	1.2				

2 Ergebnisse

		C1	C2	C3	C4	C5
Me- βp , Pd(tmen)	$\delta_{\text{calc}}(^1C_4)$	98.4	34.1	71.3	78.5	62.8
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-1.8	-1.3	-1.8	0.9	-0.5
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	1.2				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1)$	96.6	37.3	78.4	75.8	65.2
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-3.6	1.9	5.3	-1.8	1.9
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	2.9				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1 \Leftrightarrow ^1C_4)$	97.5	35.7	74.9	77.1	64.0
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-2.7	0.3	1.8	-0.5	0.7
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	1.2				
αp , Pd(en)	$\delta_{\text{calc}}(^1C_4)$	93.1	36.7	76.4	77.1	66.1
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-1.4	-1.4	-0.5	0.1	0.8
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	0.8				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1)$	90.1	33.2	78.3	73.7	59.5
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-4.4	-4.9	1.4	-3.3	-5.8
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	4.0				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1 \Leftrightarrow ^1C_4)$	91.6	34.9	77.4	75.4	62.8
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-2.9	-3.2	0.5	-1.6	-2.5
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	2.1				
αp , Pd(chxn)	$\delta_{\text{calc}}(^1C_4)$	93.2	36.7	76.4	77.0	66.2
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-1.4	-1.6	-0.6	0.0	0.5
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	0.8				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1)$	90.2	33.1	78.2	73.5	59.6
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-4.4	-5.2	1.2	-3.5	-6.1
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	4.1				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1 \Leftrightarrow ^1C_4)$	91.7	34.9	77.3	75.3	62.9
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-2.9	-3.4	0.3	-1.7	-2.8
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	2.2				
αp , Pd(tmen)	$\delta_{\text{calc}}(^1C_4)$	93.1	36.6	77.1	77.9	66.6
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-0.6	1.2	0.1	2.3	3.3
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	1.4				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1)$	90.3	33.7	78.9	74.4	59.5
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-3.4	-1.7	1.9	-1.2	-3.8
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	2.4				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1 \Leftrightarrow ^1C_4)$	91.7	35.1	78.0	76.1	63.0
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-2.0	-0.3	1.0	0.5	-0.3
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	0.8				

2 Ergebnisse

		C1	C2	C3	C4	C5
βp , Pd(en)	$\delta_{\text{calc}}(^1C_4)$	92.5	33.5	70.2	77.8	62.7
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-0.3	-3.7	-5.0	0.9	-1.7
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	2.3				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1)$	90.6	37.0	77.7	74.6	65.0
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-2.2	-0.2	2.5	-2.3	0.6
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	1.6				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1 \leftrightarrow ^1C_4)$	91.6	35.2	74.0	76.2	63.9
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-1.2	-2.0	-1.2	-0.7	-0.5
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	1.1				
βp , Pd(chxn)	$\delta_{\text{calc}}(^1C_4)$	92.6	33.5	70.1	77.6	62.8
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-0.2	-3.4	-4.5	0.7	-1.4
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	2.1				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1)$	90.7	36.9	77.6	74.4	65.1
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-2.1	0.0	3.0	-2.5	0.9
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	1.7				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1 \leftrightarrow ^1C_4)$	91.6	35.2	73.8	76.0	63.9
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-1.2	-1.7	-0.8	-0.9	-0.3
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	0.9				
βp , Pd(tmen)	$\delta_{\text{calc}}(^1C_4)$	92.6	33.4	70.9	78.5	63.1
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-0.2	-3.4	-3.4	1.4	-1.4
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	2.0				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1)$	90.6	37.6	78.3	75.6	65.1
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-2.2	0.8	4.0	-1.5	0.6
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	1.8				
	$\delta_{\text{calc}}(^4C_1 \leftrightarrow ^1C_4)$	91.6	35.5	74.6	77.0	64.1
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-1.2	-1.3	0.3	-0.1	-0.4
	$\Delta\delta_{\text{mean}}$	0.6				

^a $\Delta\delta_{\text{calc}} = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc}}$. $\Delta\delta_{\text{mean}} = (\Sigma |\Delta\delta_{\text{calc}}|)/5$. Experimentell bestimmte Konformationen sind fett hervorgehoben.

Abbildung 2.1.7 zeigt die Gesamtübereinstimmung zwischen experimentell erhaltenen und berechneten ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen für fluktuierende und nicht-fluktuierende Spezies, mit $[\text{Pd}(\text{L})(\text{Me-}\alpha\text{-D-ery-dPenpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$, $[\text{Pd}(\text{L})(\text{Me-}\beta\text{-D-ery-dPenpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ (L = en, chxn, tmen) und $[\text{Pd}(\text{L})(\alpha\text{-D-ery-dPenpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ (L = en, chxn) in 1C_4 -Konformation und $[\text{Pd}(\text{tmen})(\alpha\text{-D-ery-dPenpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$, $[\text{Pd}(\text{L})(\beta\text{-D-ery-dPenpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ (L = en, chxn, tmen) in 1:1

2 Ergebnisse

Fluktuation zwischen 1C_4 und 4C_1 . Die durchschnittliche Abweichung zwischen beobachteten und berechneten ${}^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen beträgt 1.0 ppm, die größte Abweichung 3.2 ppm. Das Bestimmtheitsmaß R^2 der Ausgleichsgeraden beträgt 0.9972.

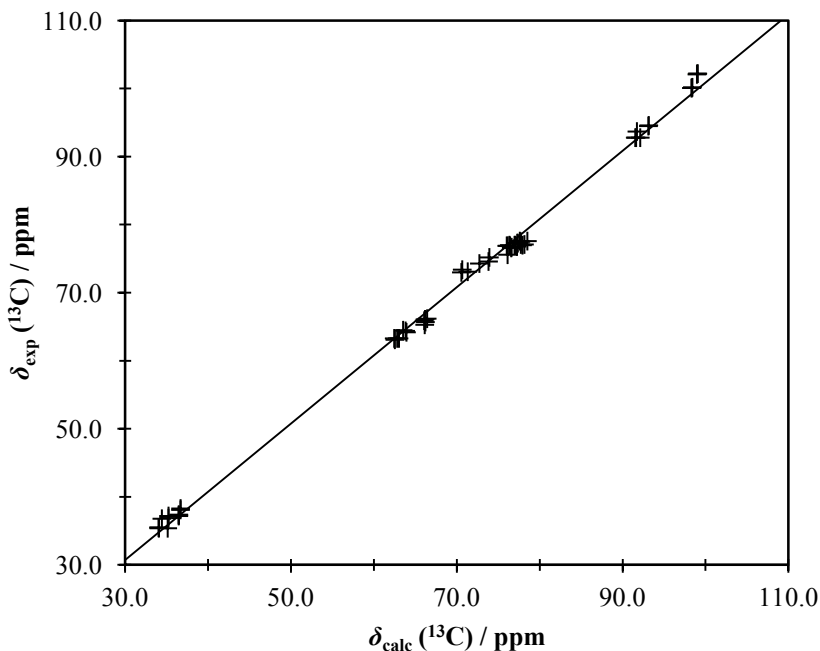


Abbildung 2.1.7: Korrelation zwischen experimentell beobachteten und berechneten ${}^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen der Palladiumkomplexe der (Methyl-)2-Deoxy- α/β -D-*erythro*-pentopyranos(id)en.

2 Ergebnisse

Energiewerte

Die Energiewerte, welche für die Komplexe zusammen mit den Abschirmungskonstanten auf PBE1PBE-Niveau erhalten wurden, sind in Tabelle 2.1.7 zusammengefasst. Wie daraus hervorgeht werden die Palladiumkomplexe der Me- α -D-ery-dPenp3,4H₂-Liganden in der ¹C₄-Konformation um mindestens 6.2 kJ mol⁻¹ stabiler berechnet als in ⁴C₁, was im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen steht. Dagegen sind die Energiedifferenzen zwischen den Sesselkonformationen für die Komplexe des Methyl- β -pyranosids und der reduzierenden β -Pyranose mit maximal 2.3 kJ mol⁻¹ gering, so dass keine der beiden Konformationen bevorzugt sein sollte. Während für den β -D-ery-dPenp3,4H₂-Liganden im Experiment auch ¹C₄ \leftrightarrow ⁴C₁-Fluktuation beobachtet wird, findet man für das entsprechende Pyranosid allerdings eine stabile ¹C₄-Konformation.

Tabelle 2.1.7: Relative Energiewerte (kJ mol⁻¹) der optimierten Palladiumkomplexe bezogen auf das jeweils stabilste Konformer.^a

	Konformation	Pd(en)	Pd(chxn)	Pd(tmen)
Me- α p- κ O ^{3,4}	¹ C ₄	0.0	0.0	0.0
	⁴ C ₁	6.2	6.3	9.2
Me- β p- κ O ^{3,4}	¹ C ₄	0.3	0.3	0.0
	⁴ C ₁	0.0	0.0	0.9
α p- κ O ^{3,4}	¹ C ₄	9.1	9.1	12.6
	⁴ C ₁ (K1)	0.0	0.0	0.0
	⁴ C ₁ (K2)	17.2	17.4	23.5
β p- κ O ^{3,4}	¹ C ₄	2.1	2.3	1.8
	⁴ C ₁	0.0	0.0	0.0

^a PBE1PBE/6-311++G(2d,p)/SDD, PCM(H₂O).

Auch für die α p- κ O^{3,4}-Komplexe scheint das Bild zunächst nicht schlüssig. Anhand der ³J_{H,H}-Kopplungskonstanten ergibt sich ein stabiler ¹C₄-Sessel für die Pd(en)- und Pd(chxn)-Komplexe, während die Metallierung mit dem Pd(tmen)-Fragment eine ¹C₄ \leftrightarrow ⁴C₁-Fluktuation induziert. Jedoch wird unabhängig vom Hilfsliganden L jeweils die ⁴C₁-Konformation als die stabilste berechnet. Grund für die berechnete Stabilität der ⁴C₁-Konformation ist die Ausbildung einer intramolekularen Wasser-

stoffbrückenbindung $\text{O1-H}\cdots\text{O3}$ zwischen den *syn*-diaxial orientierten Sauerstoffatomen O1 und O3, wie sie links in Abbildung 2.1.8 dargestellt ist. Optimiert man die Palladiumkomplexe $[\text{Pd}(\text{L})(\alpha\text{-D-ery-dPenpH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ in ${}^4\text{C}_1$ ohne dass es zur Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung kommt (Konformer 2, Abbildung 2.1.8 rechts), wird die jeweilige ${}^1\text{C}_4$ -Konformation energetisch bevorzugt. Die Methode PBE1PBE liefert in der Gasphase zuverlässige Ergebnisse für die Berechnung von Wasserstoffbrückenbindungen.^[89] Das verwendete Lösungsmittelmodell, PCM, berücksichtigt jedoch keine nicht-elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Molekül und dem Lösungsmittel, welches als kontinuierliches dielektrisches Medium beschrieben wird.^[90] Folglich werden Auswirkungen auf die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung durch intermolekulare Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel bei der Verwendung von PCM nicht berücksichtigt. Der Betrag der Wasserstoffbrückenbindung lässt sich somit nicht ohne weiteres quantifizieren, was einen direkten Vergleich zwischen den Sesselkonformationen ${}^1\text{C}_4$ und ${}^4\text{C}_1$ auf Grundlage der Energiewerte nicht erlaubt.

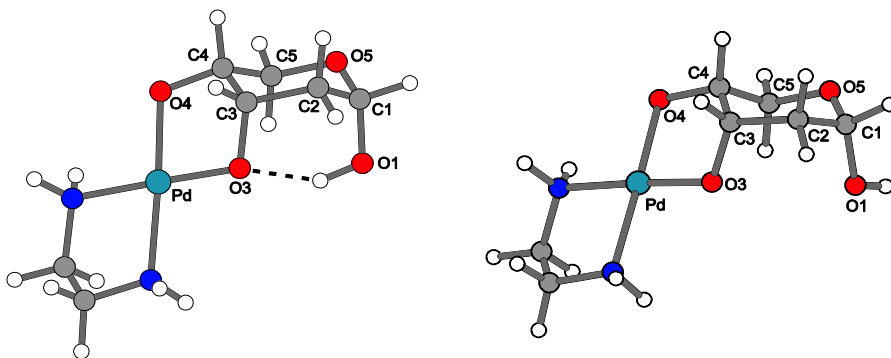


Abbildung 2.1.8: Optimierte Strukturen von $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-ery-dPenpH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ in ${}^4\text{C}_1$, als Konformer K1 (links) und Konformer K2 (rechts).

2.1.1.4 2-Deoxy-D-*erythro*-pentofuranose-5-phosphat

Durch die Adaption der Synthese von D-Ribose-5-phosphat aus Adenosinmonophosphat nach Gross et al. gelang es 2-Deoxy-D-*erythro*-pentofuranose-5-phosphat (2-Deoxy-D-ribose-5-phosphat) durch Hydrolyse von 2-Deoxyadenosinmonophosphat (2dAMP) zu gewinnen.^[91] Das Zuckerphosphat konnte dabei in 71.1%iger Ausbeute als Natriumsalz isoliert werden. Durch den moderaten Preis von 2dAMP sowie die einfache Umsetzung stellt die hier vorgestellte Methode eine gute Alternative zu anderen (bio-)chemischen Synthesen von 2-Deoxy-D-*erythro*-pentofuranose-5-phosphat dar.^[92-96]

Wie aus der Arbeit von Gilg hervorgeht, erfolgt die Koordination von Palladium(II) bei hohen pH-Werten ausschließlich über die Hydroxygruppen von Zuckerphosphaten, im sauren pH-Bereich über die Phosphatgruppe.^[46, 47]

Bei der Umsetzung von 2-Deoxy-D-*erythro*-pentofuranose-5-phosphat mit $[\text{Pd}(\text{L})(\text{OH})_2]$ ($\text{L} = \text{en}, \text{chxn}, \text{tmen}$) in einem molaren Verhältnis von 1:2 erhält man als einziges Produkt den $\kappa\text{O}^{1,3}$ -Chelatkomplex der α -Furanoseform (Abbildung 2.1.1). Die Ausbildung des Chelatsechsrings über die Sauerstoffatome O1/O3 führt, wie bereits für die $[\text{Pd}(\text{L})(\alpha\text{-D-ery-dPen/1,3H}_2\text{-}\kappa\text{O}^{1,3})]$ -Komplexe beobachtet, zu kleinen CIS-Werten für die an koordinierende Sauerstoffatome bindenden Kohlenstoffatome C1 und C3. Wie aus Tabelle 2.1.8 hervorgeht, erfahren die ^{13}C - und ^{13}C -Signale CIS-Werte von 1.6–3.2 ppm bzw. 0.1–1.5 ppm. Den größten CIS-Wert erfährt jeweils das 2-Deoxy-Kohlenstoffatom mit 3.7–3.9 ppm. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist in Abbildung 2.1.10 gezeigt.

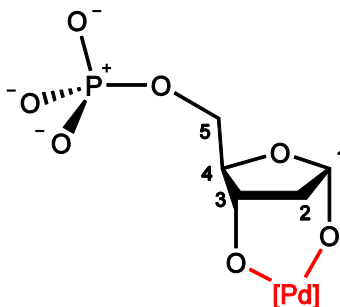


Abbildung 2.1.9: Beobachtete Lösungsspezies von 2-Deoxy-D-*erythro*-pentofuranose-5-phosphat in Pd-L ($\text{L} = \text{en}, \text{chxn}, \text{tmen}$) bei pH 9–12: $[\text{Pd}(\text{L})(\alpha\text{-D-ery-dPen/5PH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{1,3})]^{2-}$.

2 Ergebnisse

$[\text{Pd}(\text{L})(\alpha\text{-D-ery-dPen/5PH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{1,3})]^{2-}$ ist bis etwa pH 9 stabil, wird der pH-Wert mit 2 M HNO_3 auf pH 7 abgesenkt, lassen sich im ^{13}C -NMR-Spektrum nur noch Signaltbereiche für die einzelnen Kohlenstoffatome angeben, da die einzelnen Signale nicht eindeutig zu einer definierten Spezies zugeordnet werden können (Abbildung 2.1.10). Das ^{31}P -Signal der Phosphatgruppe erfährt dabei einen CIS von etwa 7 ppm. Daraus lässt sich schließen, dass die Pd(L)-Fragmente über die Phosphatgruppe koordiniert werden. Da keine Koordination mehr an die Hydroxygruppen erfolgt, liegt nun auch wieder ein Gleichgewicht zwischen α - und β -Furanose vor, was zu der Vielzahl an Signalen in den ^{13}C -NMR-Spektren beiträgt. Wie Gilg anhand der Kristallstruktur von $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-Glc1P})_2] \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ zeigen konnte, wird die Phosphatgruppe im Festkörper über zwei Pd(en)-Fragmente koordiniert, wobei beide Fragmente mit der zweiten zugänglichen Koordinationsstelle an die Phosphatgruppe eines zweiten Zuckermoleküls binden.^[46] Zur Art der Koordination der Pd(L)-Fragmente an die Phosphatgruppe von 2-Deoxy-D-erythropentofuranose-5-phosphat in Lösung, können anhand der vorliegenden Ergebnisse allerdings keine genaueren Angaben gemacht werden.

Tabelle 2.1.8: Beobachtete (δ_{exp}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Palladiumkomplexe $[\text{Pd}(\text{L})(\alpha\text{-D-ery-dPen/5PH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{1,3})]^{2-}$ (L = en, chxn, tmen) in D_2O .^a

			C1	C2	C3	C4	C5
Pd(en)	$\kappa\text{O}^{1,3}$	δ_{exp}	100.3	45.1	71.8	88.0	65.0
		$\Delta\delta$	1.6	3.9	0.1	2.9	0.7
Pd(chxn)	$\kappa\text{O}^{1,3}$	δ_{exp}	100.4	45.1	71.9	88.1	65.0
		$\Delta\delta$	1.7	3.9	0.2	3.0	0.7
Pd(tmen)	$\kappa\text{O}^{1,3}$	δ_{exp}	101.9	44.9	73.2	87.9	65.3
		$\Delta\delta$	3.2	3.7	1.5	2.8	1.0

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$ entspricht dem CIS. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden sind fett hervorgehoben.

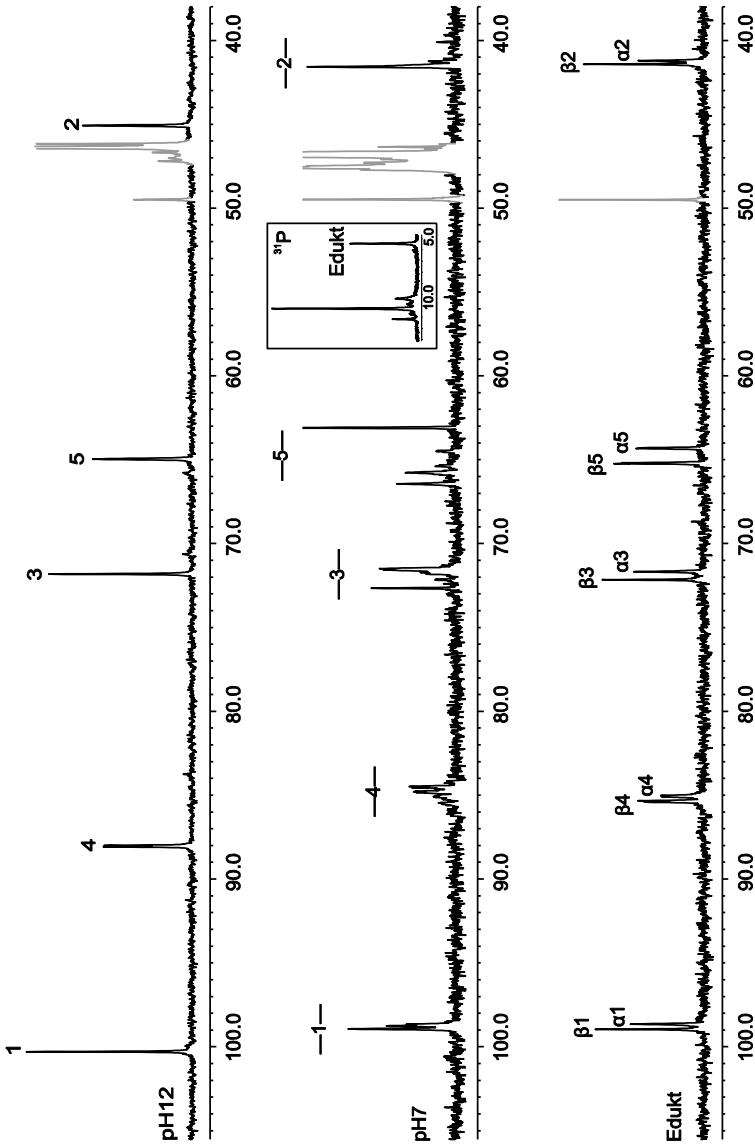


Abbildung 2.1.10: ^{31}P -NMR-Spektren einer 2:1 Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{en})(\text{OH})_2]$ mit 2-Deoxy-D-erythro-pentofuranose-5-phosphat bei pH 12 (oben) und pH 7 (Mitte, mit Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum), sowie von 2-Deoxy-D-erythro-pentofuranose-5-phosphat in H_2O .

2.1.1.5 Methyl-2-deoxy- α -D-*lyxo*-hexopyranosid

Die Umsetzung von Methyl-2-deoxy- α -D-*lyxo*-hexopyranosid mit $[\text{Pd}(\text{L})(\text{OH})_2]$ ($\text{L} = \text{en}, \text{chxn}, \text{tmen}$) im Verhältnis 1:1.2 führt zu einem $\kappa\text{O}^{3,4}$ -Chelatkomplex (Abbildung 2.1.11). Im ^{13}C -NMR-Spektrum lässt sich die Koordination durch die Tieffeldverschiebungen von 8.4–8.6 ppm für das $^{13}\text{C}3$ - und 10.1–10.6 ppm für das $^{13}\text{C}4$ -Signal erkennen. Die chemischen Verschiebungen und CIS-Werte sind in Tabelle 2.1.9 zusammengefasst.

Die Konformation der D-Aldohexopyranosen ist durch die exocyclische Hydroxymethyl-Gruppe in der $^4\text{C}_1$ -Sesselkonformation fixiert ($^1\text{C}_4$ für L-Hexosen). Im vorliegenden Fall kann dies anhand der $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten in Tabelle 2.1.10 belegt werden.

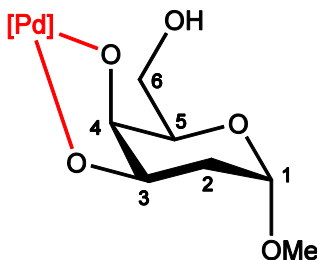


Abbildung 2.1.11: Beobachtete Lösungsspezies von Methyl-2-deoxy- α -D-*lyxo*-hexopyranosid in Pd-L ($\text{L} = \text{en}, \text{chxn}, \text{tmen}$): $[\text{Pd}(\text{L})(\text{Me-}\alpha\text{-D-lyx-dHexpH-}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$.

Durch Eindiffundieren von Aceton in eine Lösung des Methylpyranosids in Pd-chxn wurden Kristalle von $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-D-lyx-dHexp3,4H-}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**3**) erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Eine Analyse der Faltungsparameter nach *Cremer* und *Pople* bestätigt die zu erwartende $^4\text{C}_1$ -Konformation, wie auch in Abbildung 2.1.12 zu erkennen ist. Die exocyclische Hydroxymethyl-Gruppe ist *trans* und *gauche* bezüglich der C5–O5 und C4–C5 Bindung orientiert und bildet zusammen mit dem Kristallwasser ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückenbindungssystem. Ein Ausschnitt davon ist in Abbildung 2.1.13 gezeigt, darüber hinaus gibt Tabelle 2.1.11 einen Überblick über die Abstände und Winkel der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen. Eine Aufstellung des unären und binären Graphensatzes befindet sich im Anhang (Kapitel 6.4).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1.9: Beobachtete (δ_{exp}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Palladiumkomplexe $[\text{Pd}(\text{L})(\text{Me-}\alpha\text{-D-lyx-dHexpH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ in D_2O .^a

			C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe
Pd(en)	$\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	99.6	35.1	74.1	78.5	70.4	63.5	54.8
		$\Delta\delta$	0.5	3.0	8.6	10.2	−1.2	1.1	−0.2
Pd(chxn)	$\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	99.5	34.9	73.9	78.4	70.3	63.3	54.7
		$\Delta\delta$	0.4	2.8	8.4	10.1	−1.3	0.9	−0.3
Pd(tmen)	$\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	99.7	35.3	74.1	78.9	69.7	63.8	54.9
		$\Delta\delta$	0.6	3.2	8.6	10.6	−1.9	1.4	−0.1

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$ entspricht dem CIS. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben.

Tabelle 2.1.10: Beobachtete (in D_2O) und berechnete $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) der Palladiumkomplexe $[\text{Pd}(\text{L})(\text{Me-}\alpha\text{-D-lyx-dPenpH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$.^a

		$^3J_{\text{H,H}}$	1,2a	1,2b	2a,3	2b,3	3,4	4,5	5,6	Konformation
idealisiert			2.4	2.4	11.5	3.7	2.5	0.8		4C_1
Pd(en)	$\kappa\text{O}^{3,4}$		3.3	<1	11.5	5.6	3.6	<1	–	4C_1
Pd(chxn)	$\kappa\text{O}^{3,4}$		3.6	<1	11.7	5.6	3.9	<1	–	4C_1
Pd(tmen)	$\kappa\text{O}^{3,4}$		2.8	<1	–	5.6	–	–	–	4C_1
3 ^b	$\kappa\text{O}^{3,4}$		3.8	1.6	10.9	4.9	3.4	1.3	–	4C_1

^a Idealisierte und anhand von Kristallstrukturdaten ermittelte Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] Für die H–C–C–H-Torsionswinkel der idealisierten Konformationen wurden Vielfache von 60° verwendet. ^b $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-D-lyx-dHexpH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ in Kristallen von **3**.

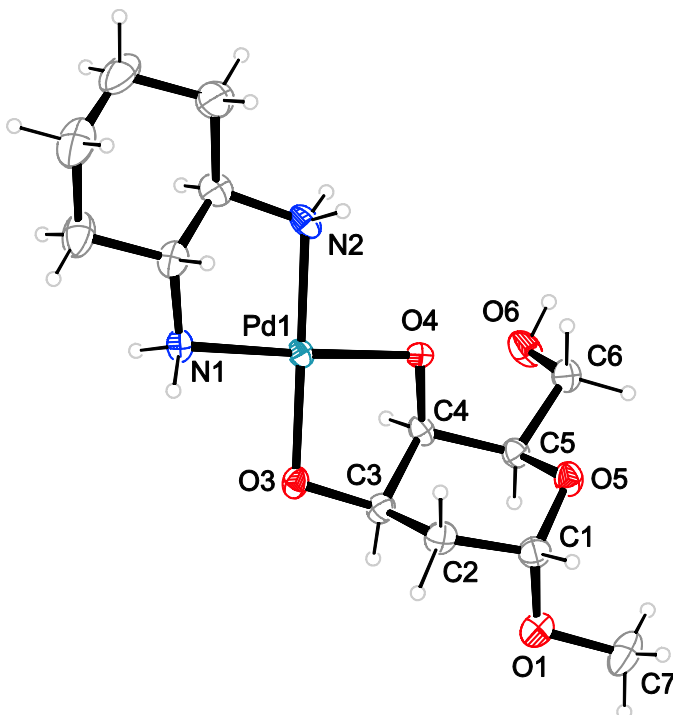


Abbildung 2.1.12: ORTEP-Darstellung von $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-D-lyx-dHexpH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ in Kristallen des Trihydrats. Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pd1–N1 2.048(3), Pd1–N2 2.040(4), Pd1–O3 2.017(3), Pd1–O4 2.001(3); C1–O1–C7 112.4(4), N1–Pd1–N2 83.68(15), O3–Pd1–O4 85.58(11); O3–C3–C4–O4 52.1(6), C4–C5–C6–O6 –64.2(5). Faltungsparameter: Pyranosering: O5–C1–...: $Q = 0.537(5)$ Å, $\theta = 4.3(5)^\circ$.

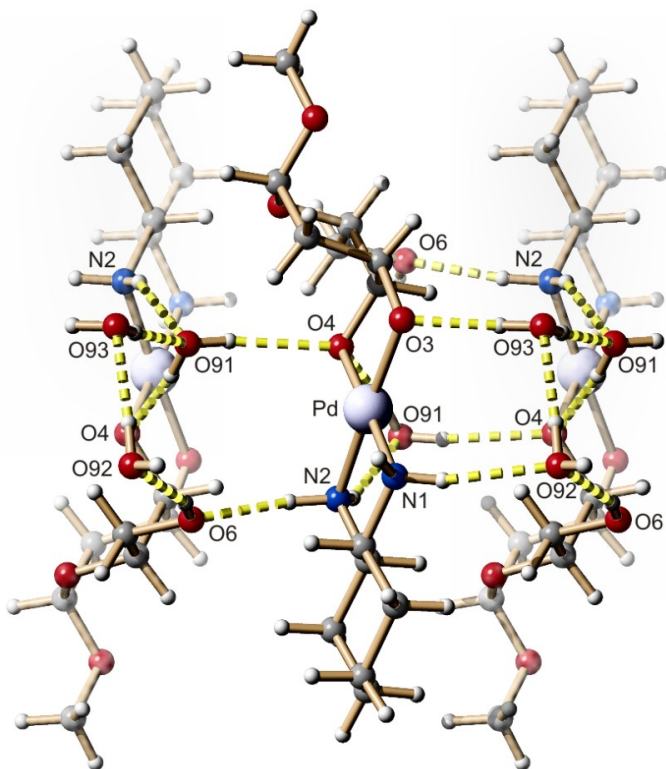


Abbildung 2.1.13: SCHAKAL-Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **3**.
Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Palladium (hellblau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau).

Tabelle 2.1.11: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **3**.

D	H	A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O6	H86	O92 ⁱ	0.84	1.90	2.685(5)	155
N1	H711	O92 ⁱⁱ	0.92	2.24	3.144(5)	167
N1	H712	O93 ⁱⁱⁱ	0.92	2.03	2.912(5)	161
N2	H721	O6 ^{iv}	0.92	1.98	2.871(5)	162
N2	H722	O91	0.92	2.15	2.961(5)	146
O91	H911	O4 ⁱ	0.83(2)	2.12(2)	2.932(4)	164(5)
O91	H912	O4	0.84(2)	1.94(2)	2.768(4)	169(5)
O92	H921	O3 ^v	0.83(2)	1.90(3)	2.703(4)	162(7)
O92	H922	O93 ^{iv}	0.84(2)	1.93(2)	2.767(5)	176(5)
O93	H931	O91	0.84(2)	1.93(2)	2.762(5)	174(5)
O93	H932	O3 ^{iv}	0.845	1.87(2)	2.693(5)	166(5)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x+1, y-0.5, -z$; ⁱⁱ $x, y-1, z$; ⁱⁱⁱ $x+1, y, z$; ^{iv} $-x+1, y+0.5, -z$;

^v $-x+2, y+0.5, -z$.

2.1.1.6 2-Deoxy-D-lyxo-hexose

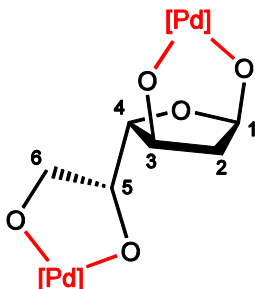
Bei der Umsetzung von [Pd(en)(OH)₂] mit 2-Deoxy-D-lyxo-hexose im molaren Verhältnis 3:1 entsteht als Hauptprodukt der dimetallierte Komplex [{Pd(en)}₂(β-D-lyx-dHex/H₄-κO^{1,3}:κO^{5,6})], welcher von Schwarz bereits ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht und kristallographisch in Form des Octahydrats charakterisiert wurde.^[48] Im Rahmen dieser Arbeit wurde zusätzlich die Umsetzung in einem molaren Verhältnis von 1.2:1, sowie Umsetzungen mit den Palladiumsonden [Pd(L)(OH)₂] (L = chxn, tmen) durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht. Analog zur Umsetzung von [Pd(en)(OH)₂] mit 2-Deoxy-D-lyxo-hexose in einem molaren Verhältnis von 3:1, entsteht auch bei der Umsetzung mit [Pd(L)(OH)₂] (L = chxn, tmen) der βf-κO^{1,3}:κO^{5,6}-Chelatkomplex als Hauptprodukt.

Verringert man den Anteil an Palladium auf ein molares Verhältnis von 1.2:1, so führt dies zu einem Gemisch von vier unterschiedlichen Komplexspezies. Neben dem zuvor schon beobachteten dimetallierten Komplex der β-Furanose konnten auch die weiteren Spezies identifiziert werden. Als Hauptspezies beobachtet man für alle drei Pd(L)-Fragmente den monometallierten β-Furanosekomplex [Pd(L)(β-D-lyx-dHex/H₂-κO^{1,3})] mit Koordination der Sauerstoffatome O1/O3 an die Pd(L)-

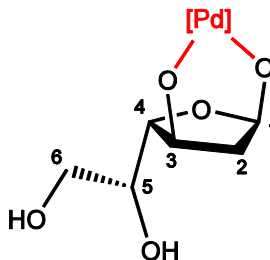
2 Ergebnisse

Fragmente. Bei den verbleibenden zwei Lösungsspezies handelt es sich um die $\kappa O^{3,4}$ -koordinierenden α - und β -Pyranosen, bei denen das entsprechende Pd(L)-Fragment, analog der Palladiumkomplexe des Methyl-2-deoxy- α -D-*lyxo*-hexopyranosids, über die *cis*-ständigen Sauerstoffatome O3 und O4 koordiniert wird. Abbildung 2.1.14 fasst die Lösungsspezies und ihre Verteilung in einer Übersicht zusammen, darüber hinaus sind in Tabelle 2.1.12 die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen der Komplexe zusammengefasst.

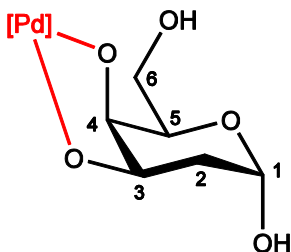
Wie schon im Falle von 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose, führt die 1,2-Diolato-Koordination unter Ausbildung eines Chelatfünfrings zu signifikanten CIS-Werten, während die 1,3-Diolato-Koordination unter Ausbildung eines Chelatsechsrings nur schwache Tieffeldverschiebungen der an die koordinierenden Sauerstoffatome bindenden Kohlenstoffatome zur Folge hat. Dabei lassen sich für das $^{13}\text{C}1$ -Signal im Falle des monometallierten Furanosekomplexes etwa doppelt so große CIS-Werte beobachten wie für das $^{13}\text{C}1$ -Signal im dimetallierten Furanosekomplex.



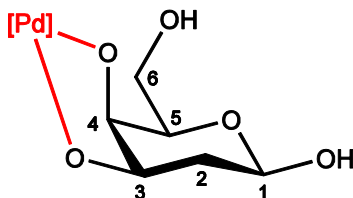
18% Pd(en)
15% Pd(chxn)
18% Pd(tmen)



37% Pd(en)
42% Pd(chxn)
38% Pd(tmen)



21% Pd(en)
15% Pd(chxn)
20% Pd(tmen)



24% Pd(en)
28% Pd(chxn)
24% Pd(tmen)

Abbildung 2.1.14: Beobachtete Lösungsspezies von 2-Deoxy-D-lyxo-hexose in Pd-L (L = en, chxn, tmen): $[\{Pd(L)\}_2(\beta\text{-D-lyx-dHex/H}_{-4}\text{-}\kappa O^{1,3};\kappa O^{5,6})]$ (links oben) $[Pd(L)(\beta\text{-D-lyx-dHex/H}_{-2}\text{-}\kappa O^{1,3})]$ (rechts oben), $[Pd(L)(\alpha\text{-D-lyx-dHex/H}_{-2}\text{-}\kappa O^{3,4})]$ (links unten) und $[Pd(L)(\beta\text{-D-lyx-dHex/H}_{-2}\text{-}\kappa O^{3,4})]$ (rechts unten). Der Anteil der jeweiligen Lösungsspezies ist auf ein molares Verhältnis von 1:1.2 bezogen.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1.12: Beobachtete (δ_{exp}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Palladiumkomplexe von 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose mit den Pd(L)-Fragmenten (L = en, chxn, tmen) in D_2O .^a

			C1	C2	C3	C4	C5	C6
Pd(en)	$\beta f\text{-}\kappa O^{1,3}; \kappa O^{5,6}$	δ_{exp}	99.6	45.6	72.9	89.0	82.5	73.1
		$\Delta\delta$	0.6	3.7	^b	3.6	^b	9.5
	$\beta f\text{-}\kappa O^{1,3}$	δ_{exp}	100.4	—	72.9	88.6	72.8	63.8
		$\Delta\delta$	1.4	—	^b	3.2	^b	0.2
	$\alpha p\text{-}\kappa O^{3,4}$	δ_{exp}	92.6	35.8	73.8	78.6	70.3	63.4
		$\Delta\delta$	0.5	3.2	8.6	10.2	−1.0	1.1
	$\beta p\text{-}\kappa O^{3,4}$	δ_{exp}	94.7	38.6	78.0	78.0	75.0	63.1
		$\Delta\delta$	0.2	3.2	9.4	10.7	−0.9	1.1
	$\beta f\text{-}\kappa O^{1,3}; \kappa O^{5,6}$	δ_{exp}	99.7	45.4	72.9	89.3	82.5	72.9
		$\Delta\delta$	0.7	3.5	^b	3.9	^b	9.3
Pd(chxn)	$\beta f\text{-}\kappa O^{1,3}$	δ_{exp}	100.5	45.9	73.0	88.6	72.8	63.7
		$\Delta\delta$	1.5	4.0	^b	3.2	^b	0.1
	$\alpha p\text{-}\kappa O^{3,4}$	δ_{exp}	92.6	35.7	73.8	78.6	70.3	63.4
		$\Delta\delta$	0.5	3.1	8.6	10.2	−1.0	1.1
	$\beta p\text{-}\kappa O^{3,4}$	δ_{exp}	94.8	38.9	77.9	77.9	75.0	63.1
		$\Delta\delta$	0.3	3.5	9.3	10.6	−0.9	1.1
	$\beta f\text{-}\kappa O^{1,3}; \kappa O^{5,6}$	δ_{exp}	100.8	45.5	73.5	90.7	82.3	72.5
		$\Delta\delta$	1.8	3.6	^b	5.3	^b	8.9
	$\beta f\text{-}\kappa O^{1,3}$	δ_{exp}	102.0	45.6	74.5	88.3	73.0	63.9
		$\Delta\delta$	3.0	3.7	^b	2.9	^b	0.3
Pd(tmen)	$\alpha p\text{-}\kappa O^{3,4}$	δ_{exp}	92.6	35.9	73.8	79.0	69.5	63.5
		$\Delta\delta$	0.5	3.3	8.6	10.6	−1.8	1.2
	$\beta p\text{-}\kappa O^{3,4}$	δ_{exp}	94.6	39.1	78.0	78.0	74.3	63.9
		$\Delta\delta$	0.1	3.7	9.4	10.7	−1.6	1.9

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$ entspricht dem CIS. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden sind fett hervorgehoben.

^b Keine Angabe von CIS-Werten, da Referenzwerte für das freie Kohlenhydrat nicht vorliegen.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1.13: Beobachtete (in D₂O) und berechnete $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) der Palladiumkomplexe von 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose mit den Pd(L)-Fragmenten (L = en, chxn, tmen).^a

	$^3J_{\text{H,H}}$	1,2a	1,2b	2a,3	2b,3	3,4	4,5	5,6a	5,6b	Konformation
idealisiert										
αp		2.4	2.4	11.5	3.7	2.5	0.8			4C_1
βp		10.4	2.6	11.5	3.7	2.5	0.8			4C_1
Pd(en)										
$\beta f\text{-}\kappa O^{1,3};\kappa O^{5,6}$	<1	4.4	<1	4.7	<1	5.5	3.0	–	–	E_{C2}
$\beta f\text{-}\kappa O^{1,3}$	<1	4.4	<1	5.0	<1	3.6	–	–	–	E_{C2}
$\alpha p\text{-}\kappa O^{3,4}$	3.3	<1	–	5.5	3.3	<1	–	–	–	4C_1
$\beta p\text{-}\kappa O^{3,4}$	8.2	1.4	–	–	–	–	–	–	–	4C_1
Pd(chxn)										
$\beta f\text{-}\kappa O^{1,3};\kappa O^{5,6}$	<1	4.2	<1	4.8	<1	5.7	–	–	–	E_{C2}
$\beta f\text{-}\kappa O^{1,3}$	<1	4.8	<1	4.8	<1	3.7	–	–	–	E_{C2}
$\alpha p\text{-}\kappa O^{3,4}$	2.9	<1	–	5.4	–	–	–	–	–	4C_1
$\beta p\text{-}\kappa O^{3,4}$	10.0	1.2	–	–	–	–	–	–	–	4C_1
Pd(tmen)										
$\beta f\text{-}\kappa O^{1,3};\kappa O^{5,6}$	<1	4.1	<1	4.4	<1	6.9	–	–	–	E_{C2}

^a Idealisierte und anhand von Kristallstrukturdaten ermittelte Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] Für die H–C–C–H-Torsionswinkel der idealisierten Konformationen wurden Vielfache von 60° verwendet.

2.1.1.7 Methyl-2-deoxy- α -D-arabino-hexopyranosid

Die Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{L})(\text{OH})_2]$ ($\text{L} = \text{en}, \text{chxn}, \text{tmen}$) mit Methyl-2-deoxy- α -D-arabino-hexopyranosid in einem molaren Verhältnis von 1.2:1 führt zu einer Koordination an die Pd(L)-Fragmente über die *trans*-ständigen Sauerstoffatome O3 und O4. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lässt sich die Bildung des $\alpha p\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}$ -Komplexes anhand der koordinationsinduzierten chemischen Verschiebungen der $^{13}\text{C}3$ - und $^{13}\text{C}4$ -Signale belegen. In Tabelle 2.1.14 sind die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Spektren zusammengefasst, in Tabelle 2.1.15 die $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten. Abbildung 2.1.15 veranschaulicht die Koordination der Pd(L)-Fragmente an das Methylpyranosid.

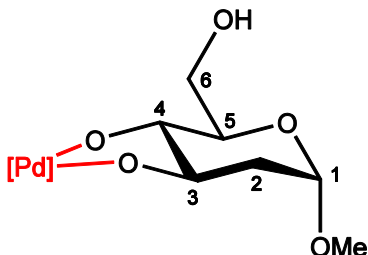


Abbildung 2.1.15: Beobachtete Lösungsspezies von Methyl-2-deoxy- α -D-arabino-hexopyranosid in Pd-L ($\text{L} = \text{en}, \text{chxn}, \text{tmen}$): $[\text{Pd}(\text{L})(\text{Me-}\alpha\text{-D-ara-dHexpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$.

Tabelle 2.1.14: Beobachtete (δ_{exp}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Palladiumkomplexe $[\text{Pd}(\text{L})(\text{Me-}\alpha\text{-D-ara-dHexpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ in D_2O .^a

			C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe
Pd(en)	$\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	99.2	39.3	78.2	81.1	75.6	61.7	54.9
		$\Delta\delta$	0.4	2.2	9.4	9.5	3.0	0.4	0.0
Pd(chxn)	$\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	99.3	39.4	78.2	81.2	75.7	61.7	55.0
		$\Delta\delta$	0.5	2.3	9.4	9.6	3.1	0.4	0.1
Pd(tmen)	$\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	99.0	39.6	78.2	81.0	75.1	61.4	54.8
		$\Delta\delta$	0.2	2.5	9.4	9.4	2.5	0.1	-0.1

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$; entspricht dem CIS. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1.15: Beobachtete (in D₂O) und berechnete $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) der Palladiumkomplexe [Pd(L)(Me- α -D-*ara*-dPenpH₋₂- $\kappa O^{3,4}$)].^a

	$^3J_{\text{H,H}}$	1,2a	1,2b	2a,3	2b,3	3,4	4,5	5,6a	5,6b	Konfor- mation
idealisiert		2.4	2.4	11.5	3.7	9.7	9.7			4C_1
Pd(en)	$\kappa O^{3,4}$	3.6	<1	–	4.5	9.1	–	–	–	4C_1
Pd(chxn)	$\kappa O^{3,4}$	3.3	<1	–	–	9.3	9.3	–	–	4C_1
Pd(tmen)	$\kappa O^{3,4}$	2.2	<1	–	4.0	–	–	6.3	1.9	4C_1

^a Idealisierte Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] Für die H–C–C–H-Torsionswinkel der idealisierten Konformationen wurden Vielfache von 60° verwendet.

2.1.1.8 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose

Wie im Falle des *lyxo*-Isomers wurde die Umsetzung von [Pd(en)(OH)₂] mit 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose in einem molaren Verhältnis von 3:1 bereits von Schwarz ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht.^[48] In der hier vorliegenden Arbeit wurden die Ergebnisse durch Umsetzungen in einem molaren Verhältnis von 1.2:1 und mit [Pd(L)(OH)₂] (L = chxn, tmen) erweitert.

Die Lösungen der reduzierenden Aldohehexose in Pd-L (L = en, chxn, tmen) erwiesen sich dabei als äußerst empfindlich in Bezug auf die Reduktion der Palladiumsonde zu elementarem Palladium, was sich teilweise stark auf die Qualität der ¹³C-NMR-Spektren auswirkte. Dennoch konnten alle beobachteten Lösungsspezies identifiziert und die ¹³C-NMR-Signale weitestgehend zugeordnet werden. So liegen bei einem Überschuss an Palladium die dimetallierten β -Furanosekomplexe [$\{\text{Pd(L)}\}_2(\beta\text{-D-ara-dHexfH}_{-4}\text{-}\kappa O^{1,3};\kappa O^{5,6})$] (L = en, chxn, tmen) vor. Die Koordination an das Pd(L)-Fragment über die Sauerstoffatome O1/O3 erfolgt dabei unter Ausbildung eines Chelatsechsrings bzw. über einen Chelatfünfring bei der Koordination an das zweiten Fragments über die Sauerstoffatome O5 und O6. Reduziert man den Palladiumanteil der Lösungen auf ein molares Verhältnis von 1.2:1, führt dies zu einem Gemisch aus vier verschiedenen Komplexen und Anteilen an freier 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose. Als Hauptspezies bilden sich die monometallierten $\alpha p\text{-}\kappa O^{3,4}$ - und $\beta p\text{-}\kappa O^{3,4}$ -Chelatkomplexe aus. Analog zum Methyl- α -pyranosid im vorangegangenen Abschnitt koordinieren dabei an die *trans*-ständigen Sauerstoffatome O3 und O4 an die Pd(L)-Fragmente,

2 Ergebnisse

während die Hydroxygruppe des anomeren Kohlenstoffatoms nicht metalliert wird. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lässt sich dieser Bindungsmodus an den hohen CIS-Werten für die Kohlenstoffatome C3 und C4 beobachten, während das $^{13}\text{C1}$ -Signal mit Werten von 0.3 ppm für den α -Pyranosekomplex und 1.1–1.2 ppm für den β -Pyranosekomplex geringe CIS-Werte aufweist (Tabelle 2.1.16).

Tabelle 2.1.16: Beobachtete (δ_{exp}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Palladiumkomplexe von 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose mit den Pd(L)-Fragmenten (L = en, chxn, tmen) in D_2O .^a

			C1	C2	C3	C4	C5	C6
Pd(en)	$\beta\text{f-}\kappa O^{1,3};\kappa O^{5,6\text{ b}}$	δ_{exp}	99.6	–	69.8	85.8	79.5	75.2
	$\beta\text{f-}\kappa O^{1,3\text{ b}}$	δ_{exp}	100.0	–	70.1	83.1	71.7	64.7
	$\alpha\text{p-}\kappa O^{3,4}$	δ_{exp}	92.2	40.1	77.8	81.4	75.6	61.7
		$\Delta\delta$	0.3	2.2	9.2	9.6	2.9	0.3
	$\beta\text{p-}\kappa O^{3,4}$	δ_{exp}	95.2	42.0	81.4	81.4	77.2	62.0
		$\Delta\delta$	1.2	1.8	10.3	9.9	0.5	0.4
Pd(chxn)	$\beta\text{f-}\kappa O^{1,3};\kappa O^{5,6\text{ b}}$	δ_{exp}	99.6	–	69.7	85.7	79.3	75.1
	$\beta\text{f-}\kappa O^{1,3\text{ b}}$	δ_{exp}	100.0	–	69.9	83.1	71.5	64.6
	$\alpha\text{p-}\kappa O^{3,4}$	δ_{exp}	92.2	39.6	77.7	81.2	75.5	61.6
		$\Delta\delta$	0.3	1.7	9.1	9.4	2.8	0.2
	$\beta\text{p-}\kappa O^{3,4}$	δ_{exp}	95.2	41.6	81.2	81.2	77.2	61.9
		$\Delta\delta$	1.2	1.4	10.1	9.7	0.5	0.3
Pd(tmen)	$\beta\text{f-}\kappa O^{1,3};\kappa O^{5,6\text{ b}}$	δ_{exp}	100.3	–	71.1	85.3	79.9	74.0
	$\beta\text{f-}\kappa O^{1,3\text{ b}}$	δ_{exp}	101.2	–	71.1	82.8	73.1	64.7
	$\alpha\text{p-}\kappa O^{3,4}$	δ_{exp}	92.2	40.4	78.0	81.5	75.2	tmen ^c
		$\Delta\delta$	0.3	2.5	9.4	9.7	2.5	
	$\beta\text{p-}\kappa O^{3,4}$	δ_{exp}	95.1	42.4	81.5	81.5	77.0	tmen ^c
		$\Delta\delta$	1.1	2.2	10.4	10.0	0.3	

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$ entspricht dem CIS. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben. ^b Keine Angabe von CIS-Werten, da Referenzwerte für das freie Kohlenhydrat nicht vorliegen. ^c Signale fallen mit Signalen des Hilfsliganden zusammen.

2 Ergebnisse

Bei den beiden Nebenspezies handelt es sich um den bereits beobachteten dimetallierten $\beta\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}:\kappa\text{O}^{5,6}$ -Komplex und den monometallierten $\beta\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}$ -Komplex. Da im ^{13}C -NMR-Spektrum die freien Furanoseformen der 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose nicht nachweisbar sind, können keine CIS-Werte bestimmt werden. Bei einem direkten Vergleich der chemischen Verschiebungen der Furanosekomplexe sind die $^{13}\text{C}5$ - und $^{13}\text{C}6$ -Signale für die dimetallierte Spezies gegenüber der monometallierten erwartungsgemäß stark tieffeldverschoben, wie sich aus Tabelle 2.1.16 ablesen lässt.

Abbildung 2.1.16 gibt einen Überblick über die gefundenen Komplexe und ihren jeweiligen Anteil in Lösung. Diese wurden anhand der $^{13}\text{C}1$ -Signale bestimmt und sollten aufgrund der teilweise etwas verbreiterten Signale nur als ungefähre Werte betrachtet werden.

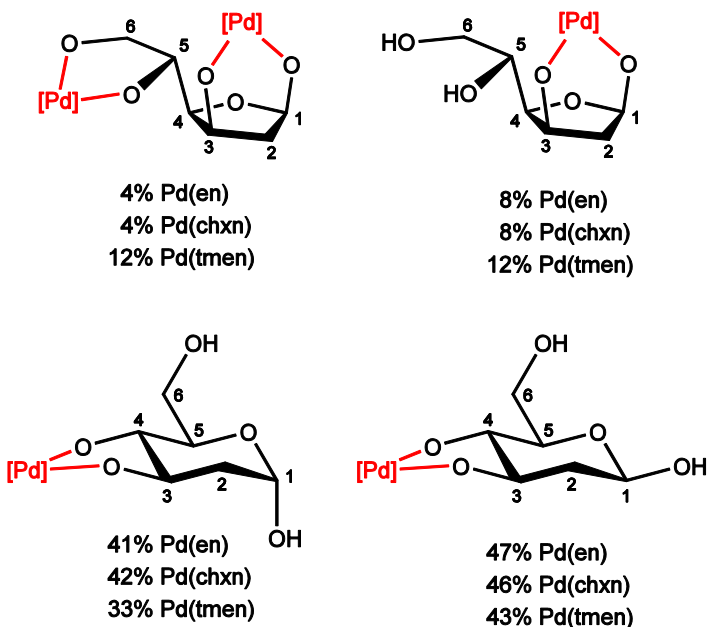


Abbildung 2.1.16: Beobachtete Lösungsspezies von 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose in Pd-L (L = en, chxn, tmen): $[\{\text{Pd}(\text{L})\}_2(\beta\text{-D-ara-dHexfH}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}:\kappa\text{O}^{5,6})]$ (links oben) $[\text{Pd}(\text{L})(\beta\text{-D-ara-dHexfH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3})]$ (rechts oben), $[\text{Pd}(\text{L})(\alpha\text{-D-ara-dHexpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ (links unten) und $[\text{Pd}(\text{L})(\beta\text{-D-ara-dHexpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ (rechts unten). Der Anteil der jeweiligen Lösungsspezies ist auf ein molares Verhältnis von 1:1.2 bezogen.

2.1.1.9 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose-6-phosphat

Lösungen von 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose-6-phosphat in Pd-L (L = en, tmen) sind äußerst instabil in Bezug auf die Reduktion der Palladiumsonden zu elementarem Palladium. Vor allem bei erhöhtem Palladiumanteil führt dies zu stark verrauschten ^{13}C -NMR-Spektren, in welchen sich die Signale der Nebenspezies kaum auswerten lassen.

Bei Umsetzungen des Zuckerphosphats mit $[\text{Pd}(\text{L})(\text{OH})_2]$ (L = en, tmen) in einem äquimolaren Verhältnis beobachtet man drei verschiedene Lösungsspezies. Als Hauptprodukte liegen die $\kappa\text{O}^{3,4}$ -Chelatkomplexe der α - und β -Pyranoseform vor, wie sich anhand der CIS-Werte für die $^{13}\text{C}3$ und $^{13}\text{C}4$ -Signale ermitteln lässt (Tabelle 2.1.17). Als Nebenprodukt bildet sich der über die Sauerstoffatome O1 und O3 koordinierte Furanosekomplex $[\text{Pd}(\text{L})(\beta\text{-D-ara-dHex}f6\text{PH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{1,3})]^{2-}$. Die beobachteten Koordinationsverbindungen und ihr jeweiliger Anteil in Lösung sind in Abbildung 2.1.17 zusammenfassend dargestellt.

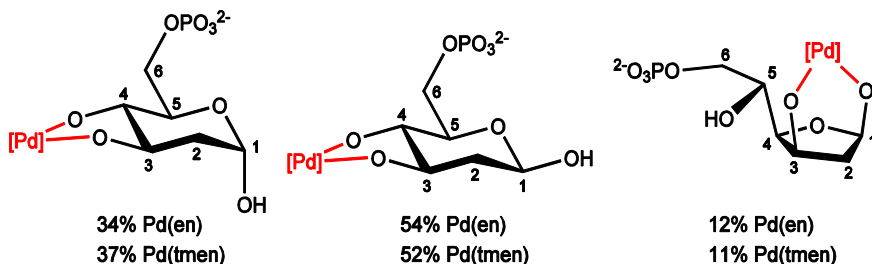


Abbildung 2.1.17: Beobachtete Lösungsspezies von 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose-6-phosphat in Pd-L (L = en, tmen) bei pH 12: $[\text{Pd}(\text{L})(\alpha\text{-D-ara-dHex}p6\text{PH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]^{2-}$ (links), $[\text{Pd}(\text{L})(\beta\text{-D-ara-dHex}p6\text{PH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]^{2-}$ (Mitte) und $[\text{Pd}(\text{L})(\beta\text{-D-ara-dHex}f6\text{PH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{1,3})]^{2-}$ (rechts). Der Anteil der jeweiligen Lösungsspezies ist auf ein molares Verhältnis von 1:1 bezogen.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1.17: Beobachtete (δ_{exp}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Palladiumkomplexe von 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose-6-phosphat mit den Pd(L)-Fragmenten (L = en, tmen) in D_2O .^a

			C1	C2	C3	C4	C5	C6
Pd(en)	<i>ap</i> -κO ^{3,4}	δ_{exp}	92.3	39.9	77.9	81.1	74.8	63.9
		$\Delta\delta$	0.6	2.3	10.1	10.1	2.9	0.8
	<i>βp</i> -κO ^{3,4}	δ_{exp}	95.1	41.8	81.2 ^c	81.3 ^c	76.4	64.4
		$\Delta\delta$	1.3	2.0	11.0	10.6	0.7	1.1
	<i>βf</i> -κO ^{1,3 b}	δ_{exp}	100.0	en ^d	–	83.2	–	–
Pd(tmen)	<i>ap</i> -κO ^{3,4}	δ_{exp}	92.1	40.3	78.2	81.4	75.0	64.1
		$\Delta\delta$	0.4	2.7	10.4	10.4	3.1	1.0
	<i>βp</i> -κO ^{3,4}	δ_{exp}	94.9	42.3	81.5 ^c	81.7 ^c	76.7	64.5
		$\Delta\delta$	1.1	2.5	11.3	11.0	1.0	1.2
	<i>βf</i> -κO ^{1,3 b}	δ_{exp}	101.0	46.2	–	82.4	–	–

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$; entspricht dem CIS. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben. b Keine Angabe von CIS-Werten, da Referenzwerte für das freie Kohlenhydrat nicht vorliegen. c Zuordnung könnte vertauscht sein. d Signale fallen mit Signalen des Hilfsliganden zusammen.

Wird der Palladiumanteil der Lösungen erhöht, so beobachtet man im C1-Bereich mindestens ein weiteres Signal bei 102.1 ppm in Pd-en bzw. bei 103.9 ppm in Pd-tmen. Die Lage lässt auf einen Furanosekomplex schließen, der wegen der bereits angesprochenen mäßigen Qualität der Spektren allerdings nicht weiter charakterisiert wurde.

Senkt man den pH-Wert der Lösungen auf pH 7, kommt es zu einer Koordination der Pd(L)-Fragmente an die Phosphatgruppe, wie im ^{31}P -Spektrum anhand einer Tieffeldverschiebung des ^{31}P -Signals von etwa 6 ppm ersichtlich ist. Über die Art der Koordination kann an dieser Stelle, wie auch schon für 2-Deoxy-D-*erythro*-pentofuranose-5-phosphat (Kapitel 2.1.1.4), kein weitere Angabe gemacht werden.

2.1.2 6-Deoxyzucker

2.1.2.1 Methyl- α -L-fucopyranosid

Bei der Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{L})(\text{OH})_2]$ ($\text{L} = \text{en}, \text{chxn}, \text{tmen}$) mit Methyl- α -L-fucopyranosid in einem molaren Verhältnis von 1.2:1 lassen sich im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei unterschiedliche Komplexspezies beobachten. Als Hauptspezies erkennt man jeweils den $\kappa\text{O}^{3,4}$ -Chelatkomplex mit Koordination der *cis*-ständige 1,2-Diolfunktion O3/O4 an das Pd(L)-Fragment. Bei der Nebenspezies handelt es sich um den $\kappa\text{O}^{2,3}$ -Komplex, wobei das Pd(L)-Fragment über die *trans*-ständigen Sauerstoffatome O2 und O3 an das Pyranosid bindet. Die Bindungsmodi lassen sich anhand der CIS-Werte aus Tabelle 2.1.18 belegen.

Tabelle 2.1.18: Beobachtete (δ_{exp}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Palladiumkomplexe von Methyl- α -L-fucopyranosid mit den Pd(L)-Fragmenten ($\text{L} = \text{en}, \text{chxn}, \text{tmen}$) in D_2O .^a

			C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe
Pd(en)	$\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	100.8	72.2	79.8	82.4	65.9	16.2	55.7
		$\Delta\delta$	1.2	3.7	9.6	10.0	-1.0	0.4	0.1
	$\kappa\text{O}^{2,3}$	δ_{exp}	101.4	76.7	79.4	74.5	67.6	15.6	55.8
		$\Delta\delta$	1.8	8.2	9.2	2.1	0.7	-0.2	0.2
	$\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	100.8	72.2	79.8	82.4	65.9	16.3	55.7
		$\Delta\delta$	1.2	3.7	9.6	10.0	-1.0	0.5	0.1
Pd(chxn)	$\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	100.8	72.2	79.8	82.4	65.9	16.3	55.7
		$\Delta\delta$	1.2	3.7	9.6	10.0	-1.0	0.5	0.1
	$\kappa\text{O}^{2,3}$	δ_{exp}	101.4	76.6	79.3	74.5	67.6	15.7	55.9
		$\Delta\delta$	1.8	8.1	9.1	2.1	0.7	-0.1	0.3
	$\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	100.8	72.5	79.9	82.0	66.0	16.2	55.7
		$\Delta\delta$	1.2	4.0	9.7	9.6	-0.9	0.4	0.1
Pd(tmen)	$\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	100.8	72.5	79.9	82.0	66.0	16.2	55.7
		$\Delta\delta$	1.2	4.0	9.7	9.6	-0.9	0.4	0.1
	$\kappa\text{O}^{2,3}$	δ_{exp}	101.2	76.9	79.3	74.7	67.3	15.7	55.7
		$\Delta\delta$	1.6	8.4	9.1	2.3	0.4	-0.1	0.1

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$, entspricht dem CIS. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben.

Im ^1H -NMR-Spektrum werden für den $\kappa\text{O}^{2,3}$ -Chelatkomplex nur breite Signale erhalten. Eine Auswertung der Kopplungskonstanten war daher nur für die

2 Ergebnisse

Hauptspezies $[\text{Pd}(\text{L})(\text{Me-}\alpha\text{-L-FucpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ möglich. Wie sich den Werten aus Tabelle 2.1.19 entnehmen lässt, ist der Pyranosering des Me- α -L-Fucp_{3,4}H₋₂-Liganden durch die Methylgruppe der 6-Deoxy-funktion in der ${}^1\text{C}_4$ -Sesselkonformation stabilisiert. Abbildung 2.1.18 liefert einen Überblick über die beobachteten Lösungsspezies und ihre Verteilung.

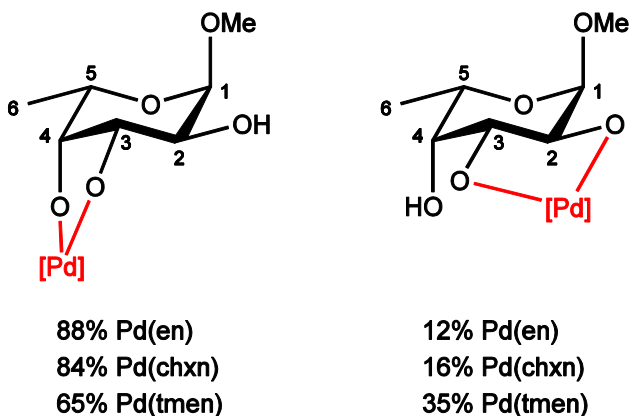


Abbildung 2.1.18: Beobachtete Lösungsspezies von Methyl- α -L-fucopyranosid in Pd-L (L = en, chxn, tmen): $[\text{Pd}(\text{L})(\text{Me-}\alpha\text{-L-FucpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ (links) und $[\text{Pd}(\text{L})(\text{Me-}\alpha\text{-L-FucpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{2,3})]$ (rechts). Der Anteil der jeweiligen Lösungsspezies ist auf ein molares Verhältnis von 1:1.2 bezogen.

Durch Eindiffundieren von Aceton in eine Lösung von Methyl- α -L-fucopyranosid in Pd-chxn wurden Kristalle von $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-L-FucpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{2,3})] \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**4**) erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2$. Die Analyse der Faltungsparameter ergibt eine leicht verzerrte ${}^1\text{C}_4$ -Konformation, wie auch aus der Darstellung des Komplexmoleküls in Abbildung 2.1.19 ersichtlich ist. Im Kristall bildet sich ein zweidimensionales Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen entlang der kristallographischen (0 0 1)-Ebene aus. Ein Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückenbindungssystem ist in Abbildung 2.1.20 dargestellt, darüber hinaus sind die Abstände und Winkel der einzelnen Wasserstoffbrücken in Tabelle 2.1.20 zusammengefasst. Die vollständige Analyse des unären und binären Graphensatzes befindet sich im Anhang (Kapitel 6.4).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1.19: Beobachtete (in D₂O) und berechnete $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) der Palladiumkomplexe [Pd(L)(Me- α -L-FucpH₋₂- $\kappa O^{3,4}$)] (L = en, chxn, tmen).^a

	$^3J_{\text{H,H}}$	1,2	2,3	3,4	4,5	5,6	Konformation
idealisiert		3.1	9.7	2.5	0.8		1C_4
Pd(en)	$\kappa O^{3,4}$	3.3	9.5	3.6	–	6.6	1C_4
Pd(chxn)	$\kappa O^{3,4}$	3.9	9.6	4.1	1.0	6.6	1C_4
Pd(tmen)	$\kappa O^{3,4}$	3.9	9.6	4.1	<1	6.6	1C_4
4 ^b	$\kappa O^{3,4}$	3.1	9.8	3.3	1.8		1C_4

^a Idealisierte und anhand von Kristallstrukturdaten ermittelte Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] Für die H–C–H-Torsionswinkel der idealisierten Konformationen wurden Vielfache von 60° verwendet. ^b [Pd(chxn)(Me- α -L-FucpH₋₂- $\kappa O^{3,4}$)] in Kristallen von **4**.

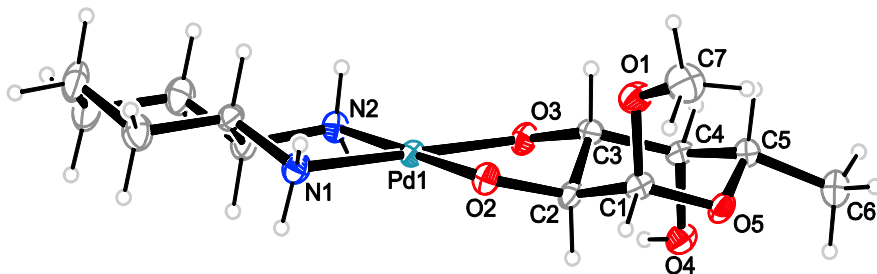


Abbildung 2.1.19: ORTEP-Darstellung von [Pd(chxn)(Me- α -L-FucpH₋₂- $\kappa O^{2,3}$)] in Kristallen des 2.5 Hydrats. Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pd1–O2 2.014(4), Pd1–O3 2.013(4), Pd1–N1 2.052, Pd1–N2 2.038(4); O2–Pd1–O3 86.42(16), N1–Pd1–N2 83.82(18); C7–O1–C1–O5 –69.8(6), O2–C2–C3–O3 –53.9(5), O3–C3–C4–O4 –54.1(6). Faltungswinkel: Pyranosering: O5–C1–...: $Q = 0.564(6)$ Å, $\theta = 173.8(6)^\circ$.

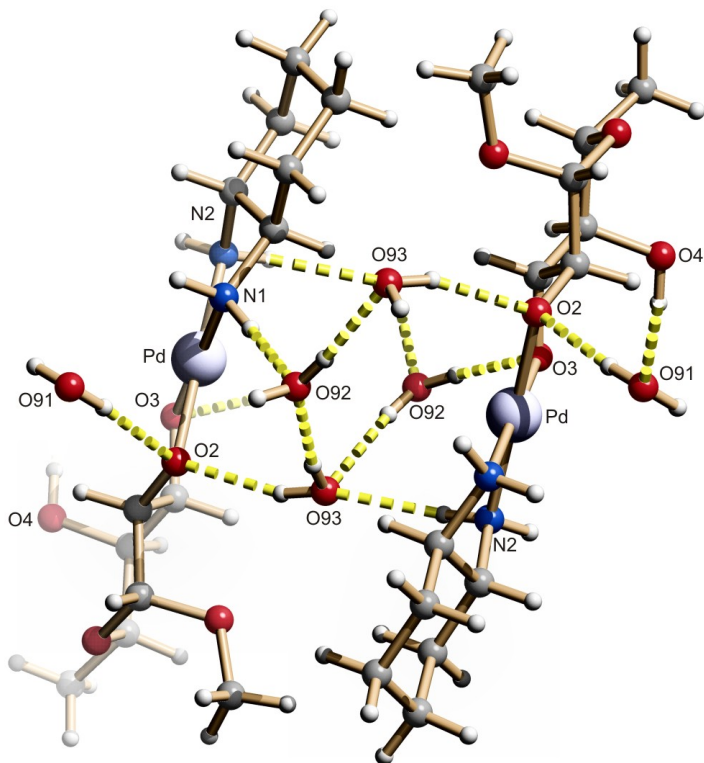


Abbildung 2.1.20: SCHAKAL-Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **4**.
 Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Palladium (hellblau, groß), Sauerstoff (rot),
 Stickstoff (blau).

Tabelle 2.1.20: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **4**.

D	H	A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O84	H84	O91 ⁱ	0.84	2.08	2.842(5)	151
N1	H711	O91 ⁱⁱ	0.92	2.63	3.163(5)	117
N1	H712	O92 ⁱⁱⁱ	0.92	1.96	2.874(7)	170
N2	H721	O93	0.92	2.06	2.915(6)	154
N2	H722	O4 ^{iv}	0.92	2.02	2.892(6)	159
O91	H911	O2 ^v	0.84(3)	1.95(3)	2.789(5)	175(8)
O92	H921	O3 ^{vi}	0.82(3)	1.78(3)	2.596(6)	175(8)
O92	H922	O93 ^{vi}	0.82(3)	1.99(3)	2.810(6)	174(9)
O93	H931	O92 ^{vii}	0.85(3)	1.86(3)	2.693(6)	165(8)
O93	H932	O2 ^{viii}	0.84(3)	1.94(4)	2.737(6)	158(6)
O93	H932	O1 ^{viii}	0.84(3)	2.59(6)	3.159(6)	126(6)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x+1, y+1, z$; ⁱⁱ $x+1, y, z$; ⁱⁱⁱ $-x+1, y, -z+1$; ^{iv} $-x+2, y, -z+1$; ^v $x-1, y, z$; ^{vi} $-x+1, y-1, -z+1$; ^{vii} $x+0.5, y+0.5, z$; ^{viii} $-x+1.5, y+0.5, -z+1$.

2.1.2.2 Fucose

Bei Umsetzung der reduzierenden L-Fucose mit Pd-en und Pd-chxn in einem molaren Verhältnis Palladium zu Aldose von 3:1 beobachtet man zwei Koordinationspezies im ¹³C-NMR-Spektrum. Als Hauptprodukt liegt der dimetallierte βp - $\kappa O^{1,2}:\kappa O^{3,4}$ -Komplex vor, der entsprechende dimetallierte Komplex der α -Pyranose wird als Nebenprodukt gebildet. Eine Analyse der ³J_{H,H}-Kopplungskonstanten anhand der Karplus-Beziehung legt für beide Komplexe eine stabile ¹C₄-Konformation der Pyranoseringe nahe (Tabelle 2.1.22). Abbildung 2.1.21 gibt einen Überblick über die Koordinationsspezies und ihre Verteilung.

In den ¹³C-NMR-Spektren der 1.2:1 Umsetzungen von [Pd(L)(OH)₂] (L = en, chxn) mit L-Fucose beobachtet man neben der freien Aldose noch mindestens acht weitere Lösungspezies, was eine Auswertung der NMR-Spektren nicht erlaubt.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1.21: Beobachtete (δ_{exp}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Palladiumkomplexe von L-Fucose mit den Pd(L)-Fragmenten (L = en, chxn, tmen) in D_2O .^a

			C1	C2	C3	C4	C5	C6
Pd(en)	$\alpha p\text{-}\kappa\text{O}^{1,2};\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	102.5	82.2	83.6	81.0	65.8	16.7
		$\Delta\delta$	9.8	13.5	13.7	8.5	-1.0	0.7
	$\beta p\text{-}\kappa\text{O}^{1,2};\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	105.4	85.0	85.1	82.1	71.6	16.2
		$\Delta\delta$	8.6	12.7	11.6	10.1	0.3	0.2
Pd(chxn)	$\alpha p\text{-}\kappa\text{O}^{1,2};\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	102.5	82.2	83.6	81.0	65.8	16.8
		$\Delta\delta$	9.8	13.5	13.7	8.5	-1.0	0.8
	$\beta p\text{-}\kappa\text{O}^{1,2};\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	105.5	84.9	85.1	82.1	71.6	16.2
		$\Delta\delta$	8.7	12.6	11.6	10.1	0.3	0.2
Pd(tmen)	$\alpha p\text{-}\kappa\text{O}^{1,2};\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	101.1	82.3	84.3	–	–	16.7
		$\Delta\delta$	8.4	13.6	14.4	–	–	0.7
	$\beta p\text{-}\kappa\text{O}^{1,2};\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	105.1	86.5	85.2	82.0	71.8	16.3
		$\Delta\delta$	8.3	14.2	11.7	10.0	0.5	0.3
	$\alpha p\text{-}\kappa\text{O}^{1,2}$	δ_{exp}	102.5	78.2	74.8	73.1	66.2	16.5
		$\Delta\delta$	9.8	9.5	4.9	0.6	-0.6	0.5
	$\beta p\text{-}\kappa\text{O}^{1,2}$	δ_{exp}	105.1	81.3	74.7	72.2	72.4	16.0
		$\Delta\delta$	8.3	9.0	1.2	0.2	1.1	0.0
	$\alpha f\text{-}\kappa\text{O}^{1,2}$	δ_{exp}	109.0	89.0	80.3	87.0	68.5	19.8
		$\Delta\delta^{\text{b}}$	7.4	6.0	3.4	1.3	2.4	0.0

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$ entspricht dem CIS. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben. ^b Chemische Verschiebung der Referenz in DMSO.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1.22: Beobachtete (in D₂O) und berechnete ³J_{H,H}-Kopplungskonstanten (in Hz) der Palladiumkomplexe von L-Fucose mit den Pd(L)-Fragmenten (L = en, chxn, tmen).

	³ J _{H,H}	1,2	2,3	3,4	4,5	5,6	Konformation
idealisiert	<i>ap</i>	3.1	9.7	2.5	0.8		¹ C ₄
idealisiert	<i>βp</i>	8.5	9.7	2.5	0.8		¹ C ₄
Pd(en)	<i>ap</i> -κO ^{1,2} ;κO ^{3,4}	3.6	8.3	3.9	1.1	6.9	¹ C ₄
	<i>βp</i> -κO ^{1,2} ;κO ^{3,4}	7.7	9.3	4.1	1.1	6.6	¹ C ₄
Pd(chxn)	<i>ap</i> -κO ^{1,2} ;κO ^{3,4}	3.9	8.5	3.9	–	–	¹ C ₄
	<i>βp</i> -κO ^{1,2} ;κO ^{3,4}	7.7	9.3	3.9	1.1	6.6	¹ C ₄
Pd(tmen)	<i>ap</i> -κO ^{1,2} ;κO ^{3,4}	3.6	6.5	4.4	–	6.9	¹ C ₄
	<i>βp</i> -κO ^{1,2} ;κO ^{3,4}	–	–	–	–	6.6	¹ C ₄
	<i>ap</i> -κO ^{1,2}	3.9	9.3	3.3	<1	6.6	¹ C ₄
	<i>βp</i> -κO ^{1,2}	7.7	9.1	–	–	6.3	¹ C ₄
	<i>af</i> -κO ^{1,2}	3.3	4.4	4.4	3.6	6.6	

^a Idealisierte Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] Für die H–C–C–H-Torsionswinkel der idealisierten Konformationen wurden Vielfache von 60° verwendet.

Durch Diffusion von Aceton in eine 3:1 Umsetzung von [Pd(chxn)(OH)₂] mit D-Fucose konnte der dimetallierte Komplex der β-Pyranoseform als [*{Pd(chxn)}₂(β-D-FucpH₄-κO^{1,2};κO^{3,4})*] · 11 H₂O (**5**) isoliert werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C₂, das Komplexmolekül ist in Abbildung 2.1.22 dargestellt. Der Pyranosering nimmt im Kristall eine leicht verzerrte ⁴C₁-Konformation an und steht damit in Einklang mit der in Lösung bestimmten ¹C₄-Konformation für die L-Fucose. Wegen einer Fehlordnung des Kristallwassers konnte kein Wasserstoffbrückenbindungssystem erstellt werden.

2 Ergebnisse

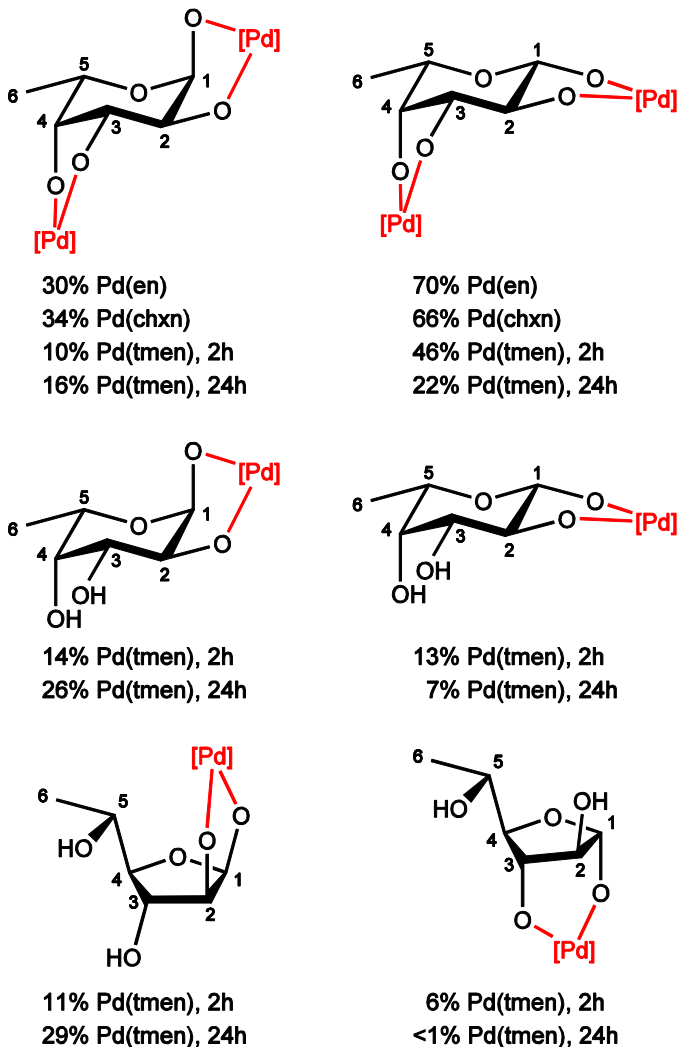


Abbildung 2.1.21: Beobachtete Lösungsspezies von L-Fucose in Pd-L (L = en, chxn, tmen): $[\{Pd(L)\}_2(\alpha\text{-L-FucpH}_{-4}\text{-}\kappa O^{1,2};\kappa O^{3,4})]$ (oben links), $[\{Pd(L)\}_2(\beta\text{-L-FucpH}_{-4}\text{-}\kappa O^{1,2};\kappa O^{3,4})]$ (oben rechts), $[Pd(tmen)(\alpha\text{-L-FucpH}_{-2}\text{-}\kappa O^{1,2})]$ (Mitte links), $[Pd(tmen)(\beta\text{-L-FucpH}_{-2}\text{-}\kappa O^{1,2})]$ (Mitte rechts), $[Pd(tmen)(\alpha\text{-L-Fuc/H}_{-2}\text{-}\kappa O^{1,2})]$ (unten links) und $[Pd(tmen)(\beta\text{-L-Fuc/H}_{-2}\text{-}\kappa O^{1,3})]$ (unten rechts). Der Anteil der jeweiligen Lösungsspezies ist auf ein molares Verhältnis von 1:3 bezogen.

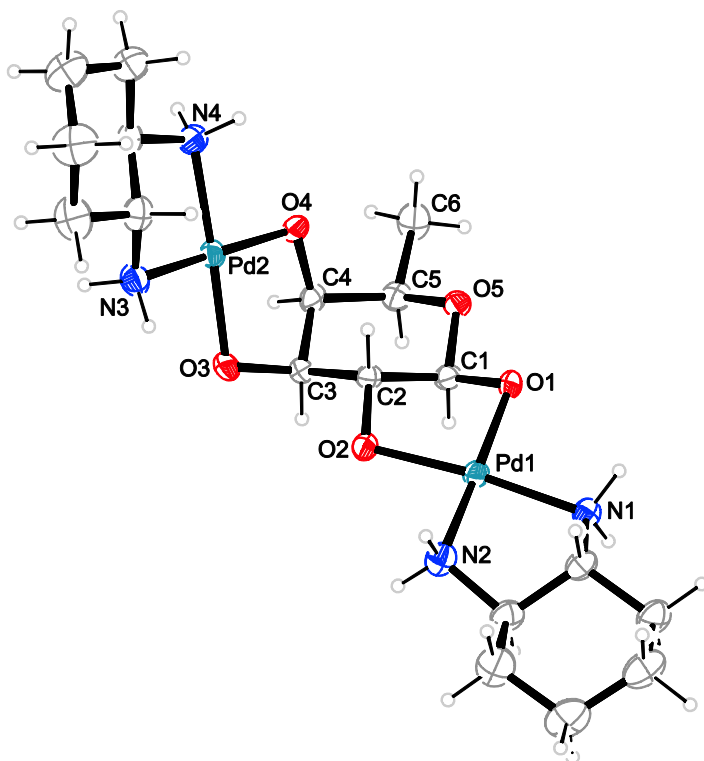


Abbildung 2.1.22: ORTEP-Darstellung von $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-FucpH-4-}\kappa\text{O}^{1,2};\kappa\text{O}^{3,4})]$ in Kristallen des Undecahydrats. Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1–O1 2.024(3), Pd1–O2 2.014(3), Pd1–N1 2.049(3), Pd1–N2 2.029(4), Pd2–O3 2.003(3), Pd2–O4 2.002(4), Pd2–N3 2.038(4), Pd2–N4 2.056(4); O1–Pd1–O2 85.65(11), N1–Pd1–N2 82.91(15), O3–Pd2–O4 85.44(14), N3–Pd2–N4 83.41(16); O1–C1–C2–O2 $-55.8(4)$, O3–C3–C4–O4 $49.8(5)$. Faltungsparemeter: Pyranosering: O5–C1–...: $Q = 0.574(5)$ Å, $\theta = 7.9(5)^\circ$.

2 Ergebnisse

Das Koordinationsverhalten von L-Fucose gegenüber dem Pd(tmen)-Fragment ist komplexer als für die Fragmente Pd(L) (L = en, chxn). So beobachtet man nach zwei Stunden Reaktionszeit im ^{13}C -NMR-Spektrum einer 3:1 Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{OH})_2]$ mit L-Fucose mindestens sechs unterschiedliche Koordinations-spezies, wenn man im Spektrum den C1-Bereich ($\delta > 90$ ppm) betrachtet (Abbildung 2.1.23). Davon konnten fünf Spezies Komplexen mit den folgenden Koordinationsmuster zugeordnet werden: $\alpha p\text{-}\kappa\text{O}^{1,2}\text{:}\kappa\text{O}^{3,4}$, $\beta p\text{-}\kappa\text{O}^{1,2}\text{:}\kappa\text{O}^{3,4}$, $\alpha p\text{-}\kappa\text{O}^{1,2}$, $\beta p\text{-}\kappa\text{O}^{1,2}$ und $\alpha f\text{-}\kappa\text{O}^{1,2}$. Bei einer sechsten Spezies sollte es sich um einen weiteren Furanosekomplex handeln, wie sich aus der Lage der Kohlenstoffatome C1 (106.3 ppm) und C6 (19.6 ppm) im ^{13}C -NMR-Spektrum ergibt. Plausibel scheint eine $\kappa\text{O}^{1,3}$ -Koordination an die β -Furanose. Der $\kappa\text{O}^{1,2}\text{:}\kappa\text{O}^{3,4}$ -Chelatkomplex liegt dabei mit 46 % als Hauptspezies vor. Eine erneute Messung der Probe nach 24 Stunden Reaktionszeit zeigt ein anderes Bild mit unerwartetem Ergebnis. Der Anteil von monometallierten Komplexen steigt, trotz Palladiumüberschuss, von zuvor insgesamt 44 % auf 62 %, vor allem auf Kosten der ehemaligen Haupt-spezies $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\beta\text{-L-FucpH}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2}\text{:}\kappa\text{O}^{3,4})]$. Abbildung 2.1.23 zeigt einen Ver-gleich der ^{13}C -NMR-Spektren nach zwei und nach 24 Stunden. Die beobachteten Koordinationsspezies und ihre Verteilung sind in Abbildung 2.1.21 veranschau-licht.

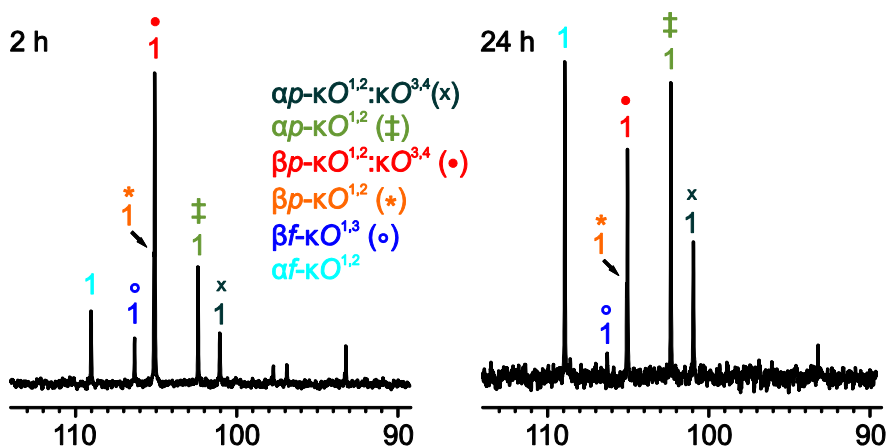


Abbildung 2.1.23: Vergleich des C1-Bereichs im ^{13}C -NMR-Spektrum einer Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{OH})_2]$ mit L-Fucose in einem molaren Verhältnis von 3:1 nach 2 h und nach 24 h.

2 Ergebnisse

Bei einer Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{OH})_2]$ mit L-Fucose in einem molaren Verhältnis von 1.2:1 beobachtet man die bereits oben beschriebenen monometallierten Palladiumkomplexe. Als Hauptprodukt erhält man $[\text{Pd}(\text{tmen})(\alpha\text{-L-FucpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})]$, außerdem beobachtet man die $\kappa\text{O}^{1,2}$ -Chelatkomplexe der β -Pyranose und der α -Furanose sowie die $\kappa\text{O}^{1,3}$ -Koordination an die β -Furanose. Letztere lässt sich allerdings nicht eindeutig belegen, da nur die $^{13}\text{C}1$ - und $^{13}\text{C}6$ -Signale (106.3 bzw. 19.6 ppm) zugeordnet werden können. Die Verteilung der einzelnen Spezies kann der Übersicht in Abbildung 2.1.24 entnommen werden.

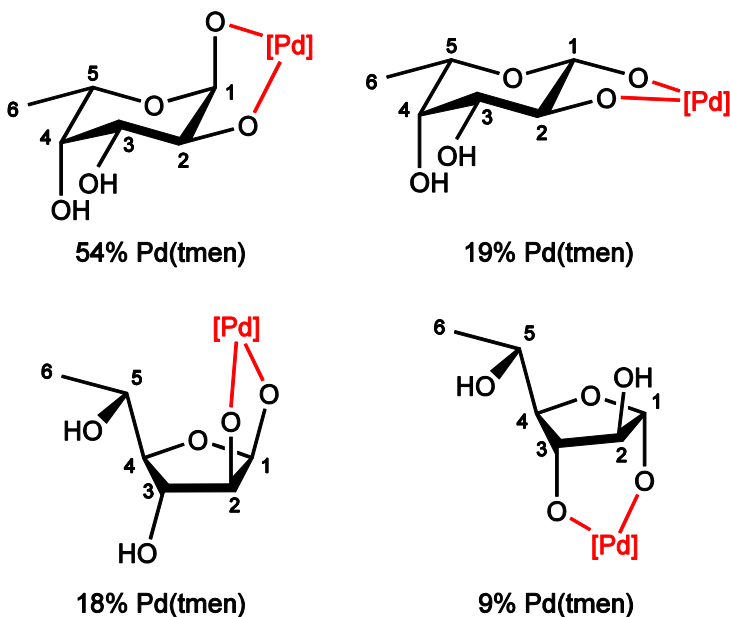


Abbildung 2.1.24: Beobachtete Lösungsspezies von L-Fucose in Pd-tmen: $[\text{Pd}(\text{tmen})(\alpha\text{-L-FucpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})]$ (oben links), $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-L-FucpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})]$ (oben rechts), $[\text{Pd}(\text{tmen})(\alpha\text{-L-FucofH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})]$ (unten links) und $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-L-FucofH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3})]$ (unten rechts). Der Anteil der jeweiligen Lösungsspezies ist auf ein molares Verhältnis von 1:1.2 bezogen.

2.1.2.3 Methyl- α -L-rhamnopyranosid

Bei der Umsetzung von Methyl- α -L-rhamnopyranosid mit $[\text{Pd}(\text{L})(\text{OH})_2]$ ($\text{L} = \text{en}, \text{chxn}$) in einem molaren Verhältnis von 1:1.2 beobachtet man in Lösung die Bildung der $\kappa\text{O}^{2,3}$ - und $\kappa\text{O}^{3,4}$ -Chelatkomplexe. Für beide $\text{Pd}(\text{L})$ -Fragmente ist die 1,2-Diolato-Koordination der *cis*-ständigen Sauerstoffatome O2 und O3 bevorzugt. In $\text{Pd}(\text{tmen})$ wird ausschließlich der $\kappa\text{O}^{2,3}$ -Chelatkomplex beobachtet. Der jeweilige Bindungsmodus lässt sich anhand der CIS-Werte für die an den koordinierenden Sauerstoffatomen bindenden Kohlenstoffatome belegen (Tabelle 2.1.23).

Wie aus den $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten in Tabelle 2.1.24 ersichtlich liegen die Pyranoseringe der Komplexe jeweils in der $^1\text{C}_4$ -Sesselkonformation vor. Abbildung 2.1.25 gibt abschließend einen Überblick über die beobachteten Koordinationsspezies und ihren jeweiligen Anteil in Lösung.

Tabelle 2.1.23: Beobachtete (δ_{exp}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Palladiumkomplexe von Methyl- α -L-rhamnopyranosid mit den $\text{Pd}(\text{L})$ -Fragmenten ($\text{L} = \text{en}, \text{chxn}, \text{tmen}$) in D_2O .^a

			C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe
Pd(en)	$\kappa\text{O}^{2,3}$	δ_{exp}	101.7	81.0	80.6	76.3	68.7	17.5	55.2
		$\Delta\delta$	0.3	10.4	9.7	3.7	−0.2	0.4	0.0
	$\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	102.2	73.1	81.1	80.2	71.7	17.1	55.2
		$\Delta\delta$	0.8	2.5	10.2	7.6	2.8	0.0	0.0
Pd(chxn)	$\kappa\text{O}^{2,3}$	δ_{exp}	101.7	81.0	80.6	76.2	68.7	17.5	55.2
		$\Delta\delta$	0.3	10.4	9.7	3.6	−0.2	0.4	0.0
	$\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	102.2	73.1	81.1	80.1	71.8	17.1	55.2
		$\Delta\delta$	0.8	2.5	10.2	7.5	2.9	0.0	0.0
Pd(tmen)	$\kappa\text{O}^{2,3}$	δ_{exp}	101.7	80.7	80.6	76.6	68.6	17.5	55.2
		$\Delta\delta$	0.3	10.1	9.7	4.0	−0.3	0.4	0.0

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$ entspricht dem CIS. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1.24: Beobachtete (in D₂O) und berechnete $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) der Palladiumkomplexe von Methyl- α -L-rhamnopyranosid mit den Pd(L)-Fragmenten (L = en, chxn, tmen).

	$^3J_{\text{H,H}}$	1,2	2,3	3,4	4,5	5,6	Konformation
idealisiert		3.1	2.5	9.7	9.7		1C_4
Pd(en)	$\kappa O^{2,3}$	–	4.1	9.3	9.3	6.3	1C_4
	$\kappa O^{3,4}$	1.4	3.2	9.6	9.6	6.1	1C_4
Pd(chxn)	$\kappa O^{2,3}$	1.1	4.1	8.8	9.3	6.3	1C_4
	$\kappa O^{3,4}$	1.1	3.2	9.6	9.6	6.3	1C_4
Pd(tmen)	$\kappa O^{2,3}$	–	–	9.2	9.2	6.2	1C_4

^a Idealisierte Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] Für die H–C–C–H-Torsionswinkel der idealisierten Konformationen wurden Vielfache von 60° verwendet.

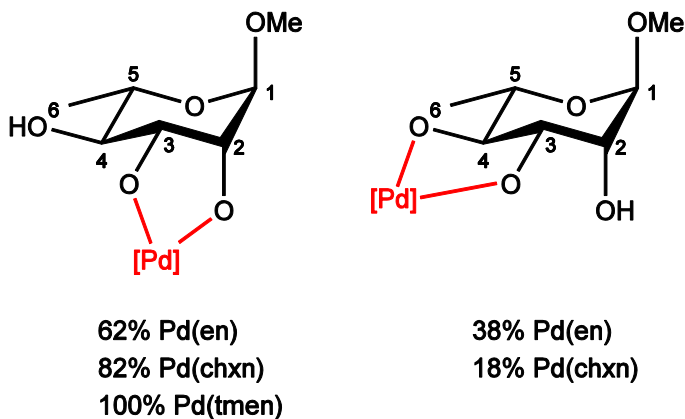


Abbildung 2.1.25: Beobachtete Lösungsspezies von Methyl- α -L-rhamnopyranosid in Pd-L (L = en, chxn, tmen): [Pd(L)(Me- α -L-RhapH₂- $\kappa O^{2,3}$)] (links) und [Pd(L)(Me- α -L-RhapH₂- $\kappa O^{3,4}$)] (rechts). Der Anteil der jeweiligen Lösungsspezies ist auf ein molares Verhältnis von 1:1.2 bezogen.

2.1.2.4 L-Rhamnose

Bei der Umsetzung von L-Rhamnose mit einem Überschuss $[\text{Pd}(\text{L})(\text{OH})_2]$ ($\text{L} = \text{en}, \text{chxn}, \text{tmen}$) bildet sich als Hauptprodukt der dimetallierte $\beta p\text{-}\kappa\text{O}^{1,2}:\kappa\text{O}^{3,4}$ -Komplex. Reduziert man den Palladiumanteil auf ein Verhältnis von Palladium zu Glycose 1.2:1, so steigt der Anteil der monometallierten Verbindungen $[\text{Pd}(\text{L})(\beta\text{-L-RhapH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})]$ und $[\text{Pd}(\text{L})(\alpha\text{-L-RhapH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{2,3})]$. Wie aus der Übersicht in Abbildung 2.1.26 hervorgeht, ist dabei die Koordination des entsprechenden $\text{Pd}(\text{L})$ -Fragments durch die Sauerstoffatome O1 und O2 das bevorzugte Bindungsmuster. Für die $\kappa\text{O}^{2,3}$ -Chelatkomplexe konnten die $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstanten nicht ermittelt und somit nicht für die Bestimmung der Konfiguration am anomeren Zentrum herangezogen werden (Tabelle 2.1.26). Allerdings ergeben die CIS-Werte für den α -konfigurierten Liganden $\alpha\text{-L-Rhap2,3H}_{-2}$ ein stimmigeres Bild als für die entsprechende β -Pyranoseform. Ein Vergleich mit den $\kappa\text{O}^{2,3}$ -Chelatkomplexen des Methyl- $\alpha\text{-L-rhamnopyranosids}$ unterstützt diese Aussage. So entsprechen die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome C2 bis C6 im ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Pd}(\text{L})(\text{Me-}\alpha\text{-L-RhapH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{2,3})]$ aus Tabelle 2.1.23 bis auf geringfügige Abweichungen den Verschiebungen, welche für die entsprechenden $\kappa\text{O}^{2,3}$ -Koordination der reduzierenden L-Rhamnose gefundenen werden (Tabelle 2.1.25). Eine Analyse der Kopplungskonstanten anhand der Karplus-Beziehung ergibt eine $^1\text{C}_4$ -Konformation für die in Lösung beobachteten Komplexe. Die $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten sind in Tabelle 2.1.26 zusammengefasst.

2 Ergebnisse

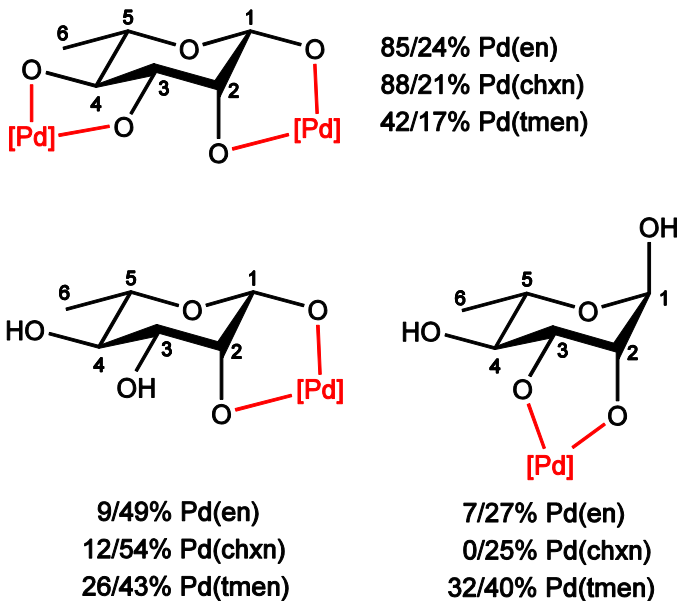


Abbildung 2.1.26: Beobachtete Lösungsspezies von L-Rhamnose in Pd-L (L = en, chxn, tmen): $[\{\text{Pd}(\text{L})\}_2(\beta\text{-L-RhapH}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2};\kappa\text{O}^{3,4})]$ (oben), $[\text{Pd}(\text{L})(\beta\text{-L-RhapH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})]$ (links unten) und $[\text{Pd}(\text{L})(\alpha\text{-L-RhapH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{2,3})]$ (rechts unten). Der Anteil der jeweiligen Lösungsspezies ist auf ein molares Verhältnis von 1:3 bzw. 1:1.2 bezogen.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1.25: Beobachtete (δ_{exp}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Palladiumkomplexe von L-Rhamnose mit den Pd(L)-Fragmenten (L = en, chxn, tmen) in D_2O .^a

			C1	C2	C3	C4	C5	C6
Pd(en)	$\beta p\text{-}\kappa O^{1,2}; \kappa O^{3,4}$	δ_{exp}	108.4	86.5	84.3	80.8	72.3	17.7
		$\Delta\delta$	14.4	14.6	10.9	8.4	−0.1	0.4
	$\beta p\text{-}\kappa O^{1,2}$	δ_{exp}	106.7	83.4	72.9	73.1	71.6	17.7
		$\Delta\delta$	12.7	11.5	−0.5	0.7	−0.8	0.4
	$\alpha p\text{-}\kappa O^{2,3}$	δ_{exp}	94.9	82.1	80.2	76.5	68.5	17.7
		$\Delta\delta$	0.4	10.7	9.7	3.7	−0.2	0.4
Pd(chxn)	$\beta p\text{-}\kappa O^{1,2}; \kappa O^{3,4}$	δ_{exp}	108.4	86.5	84.4	80.7	72.3	17.7
		$\Delta\delta$	14.4	14.6	11.0	8.3	−0.1	0.4
	$\beta p\text{-}\kappa O^{1,2}$	δ_{exp}	106.7	83.4	73.0	73.1	71.6	17.7
		$\Delta\delta$	12.7	11.5	−0.4	0.7	−0.8	0.4
	$\alpha p\text{-}\kappa O^{2,3}$	δ_{exp}	94.9	82.1	80.3	76.5	68.6	17.7
		$\Delta\delta$	0.4	10.7	9.8	3.7	−0.1	0.4
Pd(tmen)	$\beta p\text{-}\kappa O^{1,2}; \kappa O^{3,4}$	δ_{exp}	108.0	87.0	84.8	80.7	72.7	17.6
		$\Delta\delta$	14.0	15.1	11.4	8.3	0.3	0.3
	$\beta p\text{-}\kappa O^{1,2}$	δ_{exp}	107.0	83.1	73.2	73.2	71.5	17.6
		$\Delta\delta$	13.0	11.2	−0.2	0.8	−0.9	0.3
	$\alpha p\text{-}\kappa O^{2,3}$	δ_{exp}	94.7	81.7	80.2	76.7	68.6	17.7
		$\Delta\delta$	0.2	10.3	9.7	3.9	−0.1	0.4

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$ entspricht dem CIS. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1.26: Beobachtete (in D₂O) und berechnete $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) der Palladiumkomplexe von L-Rhamnose mit den Pd(L)-Fragmenten (L = en, chxn, tmen).

	$^3J_{\text{H,H}}$	1,2	2,3	3,4	4,5	5,6	Konformation
idealisiert	ap	3.1	2.5	9.7	9.7		1C_4
idealisiert	βp	1.4	2.5	9.7	9.7		1C_4
Pd(en)	$\beta p\text{-}\kappa O^{1,2};\kappa O^{3,4}$	1.4	3.0	10.2	8.7	6.3	1C_4
	$\beta p\text{-}\kappa O^{1,2}$	1.4	3.6	9.9	–	–	1C_4
	$ap\text{-}\kappa O^{2,3}$	–	4.1	8.9	–	–	1C_4
Pd(chxn)	$\beta p\text{-}\kappa O^{1,2};\kappa O^{3,4}$	<1	2.9	9.9	–	5.9	1C_4
	$\beta p\text{-}\kappa O^{1,2}$	1.3	3.5	9.5	9.5	6.2	1C_4
	$ap\text{-}\kappa O^{2,3}$	–	4.2	8.8	9.2	6.2	1C_4
Pd(tmen)	$\beta p\text{-}\kappa O^{1,2};\kappa O^{3,4}$	1.4	2.8	10.2	8.8	6.3	1C_4
	$\beta p\text{-}\kappa O^{1,2}$	1.4	3.0	–	8.5	6.3	1C_4
	$ap\text{-}\kappa O^{2,3}$	–	4.1	9.3	9.3	6.3	1C_4

^a Idealisierte und anhand von Kristallstrukturdaten ermittelte Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] Für die H–C–C–H-Torsionswinkel der idealisierten Konformationen wurden Vielfache von 60° verwendet.

Kristalle der $\kappa O^{1,2}$ -koordinierten β -L-Rhamnopyranose konnten durch Eindiffundieren von Aceton in eine Lösung von L-Rhamnose in Pd-chxn in Form des Trihydrats isoliert werden. $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-L-RhapH}_2\text{-}\kappa O^{1,2})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**6**) kristallisiert in der hochsymmetrischen Raumgruppe $P6_222$. Es gelang allerdings keine zufriedenstellende Strukturlösung. Anisotrop gesetzte Atome weisen zum Teil sehr große Ellipsoidauslenkungen auf, weshalb der Cyclohexanring teilweise in unterschiedliche Split-Lagen unterteilt und isotrop verfeinert wurde. Kristalle, die aus einem weiteren Ansatz isoliert werden konnten, wiesen dieselben Probleme bei der Strukturlösung auf. Das in Abbildung 2.1.27 dargestellte Komplexmolekül aus **6** soll daher ausschließlich als Bestätigung des $\kappa O^{1,2}$ -Koordinationsmusters dienen und ist nicht als exakte Beschreibung des Strukturmodells gedacht.

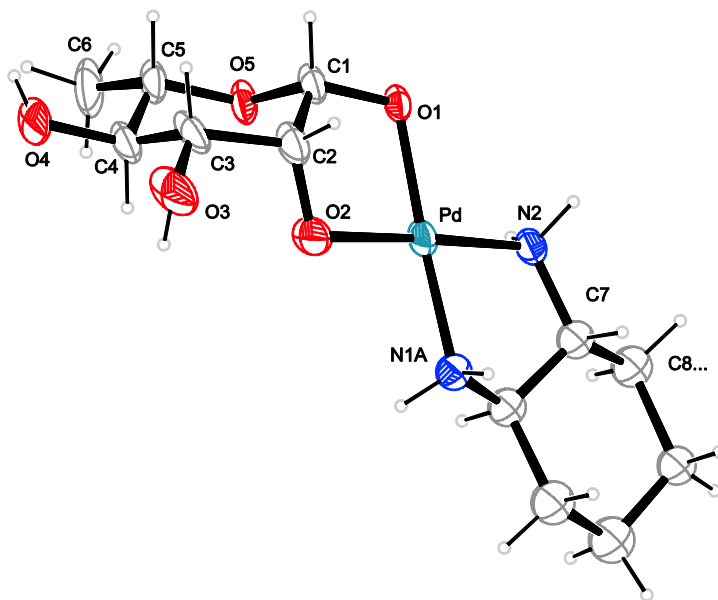


Abbildung 2.1.27: ORTEP-Darstellung von $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-L-RhapH-2-}\kappa\text{O}^{1,2})]$ in Kristallen des Trihydrats. Abgebildet ist die Split-Lage A der Atome N1 und C9 bis C12. Anisotrop verfeinerte Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

2.1.3 2,6-Dideoxyzucker

2.1.3.1 2,6-Dideoxy-D-*ribo*-hexose

Die Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{L})(\text{OH})_2]$ ($\text{L} = \text{en}, \text{chxn}, \text{tmen}$) mit 2,6-Dideoxy-D-*ribo*-hexose in einem molaren Verhältnis von 1.2:1 führt zur Bildung von drei verschiedenen monometallierten Komplexen. Neben den $\alpha\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}$ - und $\beta\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}$ -Komplexen findet man in Abhängigkeit vom gewählten Hilfsliganden die $\kappa\text{O}^{1,3}$ -koordinierende ($\text{L} = \text{en}, \text{chxn}$) bzw. $\kappa\text{O}^{3,4}$ -koordinierende ($\text{L} = \text{tmen}$) α -Pyranose. Die Bildung des 1,3-Diolatokomplexes der α -Pyranoseform mit den Fragmenten $\text{Pd}(\text{en})$ und $\text{Pd}(\text{chxn})$ lässt sich anhand der ungewöhnlichen CIS-Werte belegen (Tabelle 2.1.27). Die an die koordinierenden Sauerstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome C1 und C3 sowie C5 erfahren leichte bis mittlere Hochfeldverschiebungen zwischen 1.5 und 4.0 ppm. Das Kohlenstoffatom C2 erfährt dagegen eine deutliche Tieffeldverschiebung von 6.6 bzw. 6.8 ppm. Als Beleg für die korrekte Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale sind in Abbildung 2.1.28 Ausschnitte aus den gemessenen HMQC- und COSY-Spektren der Umsetzung mit $[\text{Pd}(\text{en})(\text{OH})_2]$ dargestellt. Die 3,4-Metallierung des $\text{Pd}(\text{tmen})$ -Fragments an den α -D-*rib*-2,6dHexp3,4H₂-Liganden führt dagegen zu den bereits in anderen Komplexen beobachteten hohen CIS-Werten für die $^{13}\text{C}3$ - und $^{13}\text{C}4$ -NMR-Signale von 9.7 bzw. 9.6 ppm.

Für die $\kappa\text{O}^{1,3}$ -Chelatkomplexe $[\text{Pd}(\text{L})(\alpha\text{-D-rib-2,6dHexpH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{1,3})]$ ($\text{L} = \text{en}, \text{chxn}$) ist die $^4\text{C}_1$ -Sesselkonformation eine notwendige Voraussetzung. Wie aus den $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten aus Tabelle 2.1.28 hervorgeht, werden auch die 3,4-metallierten Komplexe durch die 6-Deoxyfunktion in $^4\text{C}_1$ stabilisiert. Im Unterschied zur 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose wird eine $^1\text{C}_4$ -Konformation oder ein Gleichgewicht zwischen beiden Sesselkonformationen nicht beobachtet. Abbildung 2.1.29 gibt einen Überblick über die beobachteten Koordinationsspezies und ihre Verteilung in Lösung.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1.27: Beobachtete (δ_{exp}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Palladiumkomplexe von 2,6-Dideoxy-D-*ribo*-hexose mit den Pd(L)-Fragmenten (L = en, chxn, tmen) in D_2O .^a

			C1	C2	C3	C4	C5	C6
Pd(en)	$\alpha\text{f-}\kappa\text{O}^{1,3}$	δ_{exp}	99.9	en ^b	70.2	92.7	68.2	18.7
		$\Delta\delta$	1.3		-1.4	2.8	-0.1	0.2
	$\alpha\text{p-}\kappa\text{O}^{1,3}$	δ_{exp}	90.0	42.4	64.1	74.1	61.8	18.5
		$\Delta\delta$	-1.5	6.8	-3.3	1.6	-4.0	0.4
	$\beta\text{p-}\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	92.8	39.0	78.2	82.6	73.1	18.5
		$\Delta\delta$	0.8	0.0	10.1	9.6	3.0	0.5
Pd(chxn)	$\alpha\text{f-}\kappa\text{O}^{1,3}$	δ_{exp}	100.0	46.2	70.3	92.7	68.2	18.7
		$\Delta\delta$	1.4	4.3	-1.3	2.8	-0.1	0.2
	$\alpha\text{p-}\kappa\text{O}^{1,3}$	δ_{exp}	90.1	42.2	64.2	74.0	61.8	18.5
		$\Delta\delta$	-1.4	6.6	-3.2	1.5	-4.0	0.4
	$\beta\text{p-}\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	92.8	39.0	78.1	82.6	73.2	18.5
		$\Delta\delta$	0.8	0.0	10.0	9.6	3.1	0.5
Pd(tmen)	$\alpha\text{f-}\kappa\text{O}^{1,3}$	δ_{exp}	101.5	45.1	71.9	92.5	68.4	18.7
		$\Delta\delta$	2.9	3.2	0.3	2.6	0.1	0.2
	$\alpha\text{p-}\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	93.8	34.0	77.1	82.1	68.9	18.6
		$\Delta\delta$	2.3	-1.6	9.7	9.6	3.1	0.5
	$\beta\text{p-}\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	92.9	38.7	77.1	83.0	73.8	18.8
		$\Delta\delta$	0.9	-0.3	9.0	10.0	3.7	0.8

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$ entspricht dem CIS. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben. ^b Signal fällt mit Signalen des Hilfsliganden zusammen.

2 Ergebnisse

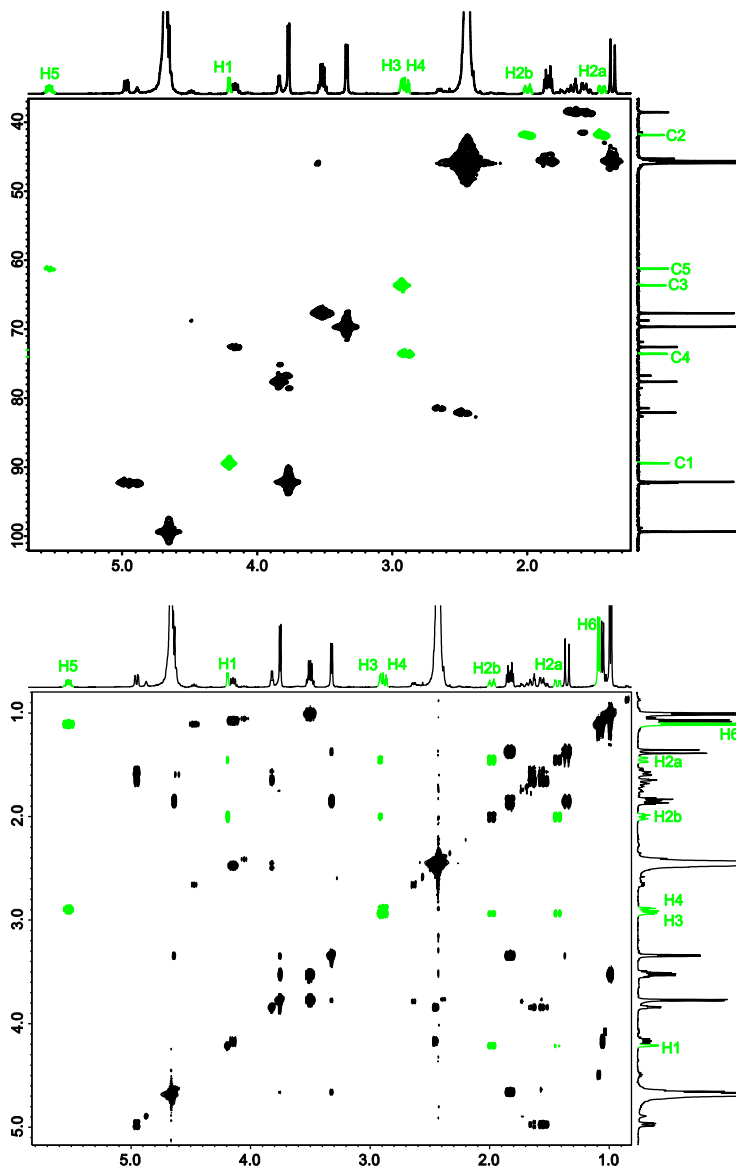


Abbildung 2.1.28: Ausschnitt aus dem HMQC-Spektrum (oben) und dem COSY-Spektrum (unten) einer 1,2:1 Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{en})(\text{OD})_2]$ mit 2,6-Dideoxy-D-ribo-hexose. Die Korrelationspeaks von $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-rib-2,6dHexpH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{1,3})]$ sind in grün dargestellt.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1.28: Beobachtete (in D₂O) und berechnete $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) der Palladiumkomplexe von 2,6-Dideoxy-D-ribo-hexose mit den Pd(L)-Fragmenten (L = en, chxn, tmen).

	$^3J_{\text{H,H}}$	1,2a	1,2b	2a,3	2b,3	3,4	4,5	5,6	Konformation
idealisiert	αp	2.4	2.4	1.8	3.5	2.5	9.7		4C_1
idealisiert	βp	10.4	2.6	1.8	3.5	2.5	9.7		4C_1
Pd(en)	$\alpha f\text{-}\kappa O^{1,3}$	4.7	<1	5.0	<1	<1	4.4	6.6	
	$\alpha p\text{-}\kappa O^{1,3}$	<1	3.3	2.5	3.6	3.3	10.0	6.1	4C_1
	$\beta p\text{-}\kappa O^{3,4}$	9.8	2.5	–	3.0	3.3	9.2	6.3	4C_1
Pd(chxn)	$\alpha f\text{-}\kappa O^{1,3}$	4.7	<1	5.0	<1	<1	4.4	6.6	
	$\alpha p\text{-}\kappa O^{1,3}$	<1	3.3	–	3.6	3.6	9.9	6.1	4C_1
	$\beta p\text{-}\kappa O^{3,4}$	9.6	2.2	–	–	3.7	9.2	6.3	4C_1
Pd(tmen)	$\alpha f\text{-}\kappa O^{1,3}$	–	<1	4.7	<1	<1	5.0	6.6	

^a Idealisierte Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] Für die H–C–C–H-Torsionswinkel der idealisierten Konformationen wurden Vielfache von 60° verwendet.

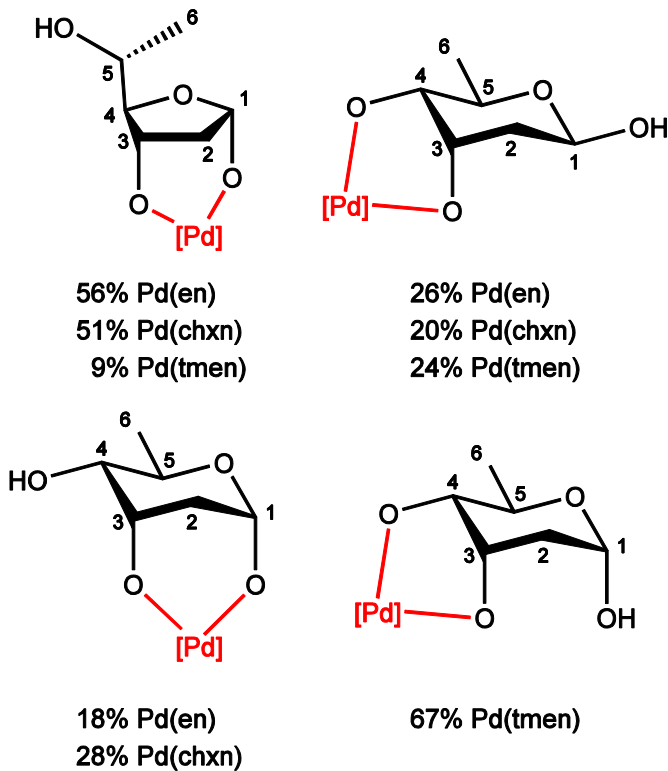


Abbildung 2.1.29: Beobachtete Lösungsspezies von 2,6-Dideoxy-D-ribo-hexose in Pd-L (L = en, chxn, tmen): $[\text{Pd}(\text{L})(\alpha\text{-D-rib-2,6dHexpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3})]$ (links oben), $[\text{Pd}(\text{L})(\beta\text{-D-rib-2,6dHexpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ (rechts oben), $[\text{Pd}(\text{L})(\alpha\text{-D-rib-2,6dHexpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3})]$ (links unten) und $[\text{Pd}(\text{L})(\alpha\text{-D-rib-2,6dHexpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ (rechts unten). Der Anteil der jeweiligen Lösungsspezies ist auf ein molares Verhältnis von 1:1.2 bezogen.

2.1.3.2 Methyl-2,6-dideoxy- α -L-arabino-hexopyranosid

Die Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{L})(\text{OH})_2]$ ($\text{L} = \text{en}, \text{chxn}, \text{tmen}$) mit Methyl-2,6-dideoxy- α -L-arabino-hexopyranosid in einem molaren Verhältnis von 1.2:1 führt zu einer *trans*-1,2-Koordination der Sauerstoffatome O3 und O4 an die entsprechenden $\text{Pd}(\text{L})$ -Fragmente (Abbildung 2.1.30). Wie aus Tabelle 2.1.29 hervorgeht, erfahren die $^{13}\text{C}3$ - und $^{13}\text{C}4$ -NMR-Signale durch die Koordination eine starke Tieffeldverschiebung von 9.0 bis 9.6 ppm.

Aus den $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten ergibt sich eine $^1\text{C}_4$ -Sesselkonformation für den Pyranosering der $\text{Pd}(\text{en})$ - und $\text{Pd}(\text{tmen})$ -Komplexe. Eine Analyse der Kopplungskonstanten für den entsprechenden $\kappa\text{O}^{3,4}$ -Chelatkomplex mit dem $\text{Pd}(\text{chxn})$ -Fragment war anhand der vorliegenden ^1H -NMR-Daten nicht möglich. Allerdings kann aufgrund der stabilisierenden 6-Deoxyfunktion und den einheitlichen chemischen Verschiebungen der Komplexe in den ^{13}C -NMR-Spektren auch hier von einer Sesselkonformation in $^1\text{C}_4$ ausgegangen werden.

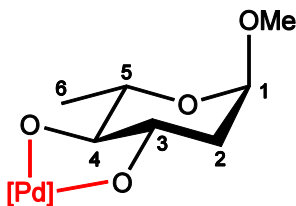


Abbildung 2.1.30: Beobachtete Lösungsspezies von Methyl-2,6-dideoxy- α -L-arabino-hexopyranosid in Pd-L ($\text{L} = \text{en}, \text{chxn}, \text{tmen}$): $[\text{Pd}(\text{L})(\text{Me-}\alpha\text{-L-ara-2,6dHexpH-}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1.29: Beobachtete (δ_{exp}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Palladiumkomplexe von Methyl-2,6-dideoxy-L-*arabino*-hexopyranosid mit den Pd(L)-Fragmenten (L = en, chxn, tmen) in D_2O .^a

			C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe
Pd(en)	$\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	99.2	39.5	77.9	86.4	71.3	17.1	54.9
		$\Delta\delta$	0.4	2.0	9.2	9.2	2.8	-0.2	-0.1
Pd(chxn)	$\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	99.2	39.6	77.9	86.5	71.4	17.2	54.9
		$\Delta\delta$	0.4	2.1	9.2	9.3	2.9	-0.1	-0.1
Pd(tmen)	$\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	99.0	40.0	78.3	86.2	71.3	17.2	54.8
		$\Delta\delta$	0.2	2.5	9.6	9.0	2.8	-0.1	-0.2

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$ entspricht dem CIS. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben.

Tabelle 2.1.30: Beobachtete (in D_2O) und berechnete $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) der Palladiumkomplexe von Methyl-2,6-dideoxy-L-*arabino*-hexopyranosid mit den Pd(L)-Fragmenten (L = en, tmen).

		$^3J_{\text{H,H}}$	1,2a	1,2b	2a,3	2b,3	3,4	4,5	5,6	Konformation
idealisiert			2.4	2.4	3.7	11.5	9.7	9.7		$^1\text{C}_4$
Pd(en)	$\kappa\text{O}^{3,4}$		<1	3.3	4.7	11.8	9.5	9.3	6.3	$^1\text{C}_4$
Pd(tmen)	$\kappa\text{O}^{3,4}$		<1	3.3	4.7	–	–	–	6.3	$^1\text{C}_4$

^a Idealisierte Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] Für die H–C–C–H-Torsionswinkel der idealisierten Konformationen wurden Vielfache von 60° verwendet.

2.1.3.3 2,6-Dideoxy-L-arabino-hexose

Bei der Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{L})(\text{OH})_2]$ ($\text{L} = \text{en}, \text{tmen}$) mit 2,6-Dideoxy-L-arabino-hexose in einem molaren Verhältnis von 1.2:1 beobachtet man im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Hauptprodukte. Dabei handelt es sich um die αp - und βp - $\kappa\text{O}^{3,4}$ -Chelatkomplexe. Die Koordination durch die *trans*-diäquatorial-ständigen Sauerstoffatome O3 und O4 ist in Abbildung 2.1.31 veranschaulicht. Daneben findet man noch zwei weitere Spezies, bei denen es sich vermutlich um $[\text{Pd}(\text{L})(\beta\text{-L-ara-2,6dHexf}_{-2}-\kappa\text{O}^{1,3})]$ und einen weiteren Furanosekomplex – denkbar wäre ein $\kappa\text{O}^{3,5}$ -Chelatkomplex der α - oder β -Furanose – handelt. Allerdings ist ihr Anteil in Lösung von zusammen 9 % in Pd-en bzw. 11 % in Pd-tmen zu gering um das Bindungsmuster zu bestimmen, da eine eindeutige Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale nur für die $\kappa\text{O}^{3,4}$ -Chelatkomplexe der Pyranoseformen gelang (Tabelle 2.1.31). Dass es sich bei den Nebenprodukten um Furanosekomplexe handeln muss, lässt sich jedoch aus der Lage der ^{13}C -NMR-Signale schließen. Diese liegen zwischen 99.8 und 103.9 ppm und damit im typischen Bereich für Furanosen.

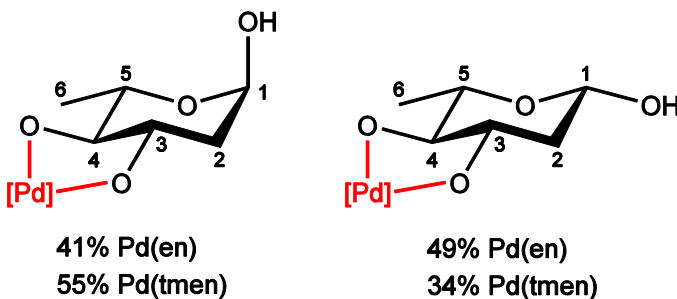


Abbildung 2.1.31: Beobachtete Lösungsspezies von 2,6-Dideoxy- α -L-arabino-hexose in Pd-L ($\text{L} = \text{en}, \text{tmen}$): $[\text{Pd}(\text{L})(\alpha\text{-L-ara-2,6dHexpH}_{-2}-\kappa\text{O}^{3,4})]$ (links) und $[\text{Pd}(\text{L})(\beta\text{-L-ara-2,6dHexpH}_{-2}-\kappa\text{O}^{3,4})]$ (rechts).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1.31: Beobachtete (δ_{exp}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Palladiumkomplexe von 2,6-Dideoxy-L-*arabino*-hexose mit den Pd(L)-Fragmenten (L = en, tmen) in D_2O .^a

			C1	C2	C3	C4	C5	C6
Pd(en)	$\alpha p\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	92.1	40.3	77.5	86.7	71.3	17.3
		$\Delta\delta$	0.3	2.1	8.9	9.2	3.0	-0.1
	$\beta p\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	95.0	42.2	81.0	86.5	72.8	17.4
		$\Delta\delta$	1.2	1.8	10.2	9.6	0.3	-0.2
Pd(tmen)	$\alpha p\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	92.0	40.8	78.0	86.6	71.3	17.4
		$\Delta\delta$	0.2	2.6	9.4	9.1	3.0	0.0
	$\beta p\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}$	δ_{exp}	94.8	42.7	81.4	86.3	73.0	17.5
		$\Delta\delta$	1.0	2.3	10.6	9.4	0.5	-0.1

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$ entspricht dem CIS. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben.

Die $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten konnten nur für die Pd(tmen)-Komplexe ermittelt werden. Wie aus Tabelle 2.1.32 ersichtlich, nimmt der Pyranosering sowohl für das α - als auch für das β -Isomer eine $^1\text{C}_4$ -Konformation ein.

Aus Umsetzungen von 2,6-Dideoxy-L-*arabino*-hexose mit $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{OH})_2]$ konnten keine auswertbaren ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erhalten werden.

Tabelle 2.1.32: Beobachtete (in D_2O) und berechnete $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) der Palladiumkomplexe von 2,6-Dideoxy-L-*arabino*-hexose mit dem Pd(tmen)-Fragment.

	$^3J_{\text{H,H}}$	1,2a	1,2b	2a,3	2b,3	3,4	4,5	5,6	Konformation
idealisiert	αp	2.4	2.4	3.7	11.5	9.7	9.7		$^1\text{C}_4$
idealisiert	βp	2.6	10.4	3.7	11.5	9.7	9.7		$^1\text{C}_4$
Pd(tmen)	$\alpha p\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}$	<1	3.3	4.4	–	–	–	6.3	$^1\text{C}_4$
	$\beta p\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}$	1.9	9.3	4.3	11.5	9.2	–	6.3	$^1\text{C}_4$

^a Idealisierte Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] Für die H–C–C–H-Torsionswinkel der idealisierten Konformationen wurden Vielfache von 60° verwendet.

2.1.4 Palladium(II)-Komplexe weiterer Kohlenhydrate

2.1.4.1 3-*O*-Methyl-D-glucose

Bei der Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{L})(\text{OH})_2]$ ($\text{L} = \text{en}, \text{chxn}, \text{tmen}$) mit 3-*O*-Methyl-D-glucose in einem molaren Verhältnis von 1.2:1 wird der 1,2-Dioloato-Komplex $[\text{Pd}(\text{L})(3\text{-O-Me-}\beta\text{-D-GlcpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})]$ als Hauptprodukt gebildet. Als Nebenprodukte findet man die $\kappa\text{O}^{1,2}$ -Chelatkomplexe der α -Pyranose und der α -Furanose.

Erhöht man den Palladiumanteil auf ein molares Verhältnis von 3:1, beobachtet man zwei Hauptprodukte. Zum einen den bereits beschriebenen monometallierten $\beta p\text{-}\kappa\text{O}^{1,2}$ -Chelatkomplex, zum anderen den zusätzlich über die Sauerstoffatome O4 und O6 metallierten $\beta p\text{-}\kappa\text{O}^{1,2};\kappa\text{O}^{4,6}$ -Komplex. Als Nebenprodukte beobachtet man die entsprechenden mono- und dimetallierten Spezies der α -Pyranose, sowie den $\alpha f\text{-}\kappa\text{O}^{1,2};\kappa\text{O}^{5,6}$ -Komplex. Eine Übersicht der beobachteten Koordinationsspezies und ihre Verteilung in Lösung findet sich in Abbildung 2.1.33.

Die 1,2-Diolato-Koordination über die Sauerstoffatome O1 und O2 der Pyranoseformen führt zu einer starken Tieffeldverschiebung der $^{13}\text{C}1$ - und $^{13}\text{C}2$ -Signale im Bereich von 7.8 bis 10.3 ppm. Die 1,3-Diolato-Koordination über O4 und O6 führt zu etwas weniger starken Tieffeldverschiebungen in einem Bereich von 6.4–8.7 ppm für die an die koordinierenden Sauerstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome C4 und C6. Tabelle 2.1.33 fasst die beobachteten ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen und CIS-Werte zusammen, Tabelle 2.1.33 gibt einen Überblick über die ermittelbaren $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten.

Durch Eindiffundieren von Aceton in Lösungen von 3-*O*-Methyl-D-glucose in $\text{Pd}\text{-chxn}$ mit einem molaren Verhältnis von Palladium zu Aldose von 1.2:1 und 3:1 wurden Kristalle von $[\text{Pd}(\text{chxn})(3\text{-O-Me-}\alpha\text{-D-GlcpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**7**) erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Das Komplexmolekül ist in Abbildung 2.1.33 dargestellt. Die freien Hydroxygruppen und das Kristallwasser bilden ein ausgeprägtes dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungssystem, ein Ausschnitt ist in Abbildung 2.1.34 gezeigt. Daneben kann eine intermolekulare, sowie eine intramolekulare nichtklassische Wasserstoffbrückenbindung ($\text{C6-H61} \cdots \text{O4}$) formuliert werden. Die Abstände und Winkel der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 2.1.35 zusammengefasst. Eine vollständige Analyse des unären und binären Graphensatzes befindet sich im Anhang (Kapitel 6.4).

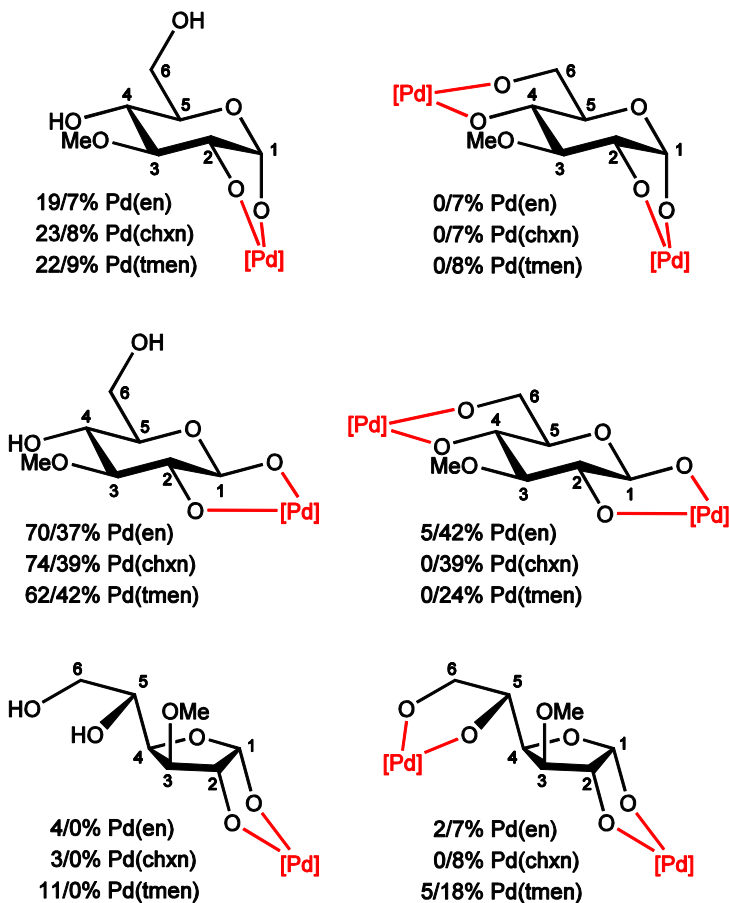


Abbildung 2.1.32: Beobachtete Lösungsspezies von 3-O-Methyl-D-glucose in Pd-L (L = en, chxn, tmen): [Pd(L)(3-O-Me- α -D-Glc pH₂-κO^{1,2})] (links oben), [Pd(L)(3-O-Me- β -D-Glc pH₂-κO^{1,2})] (links Mitte), [Pd(L)(3-O-Me- α -D-Glc pH₄-κO^{1,2};κO^{4,6})] (links unten), [{Pd(L)}₂(3-O-Me- α -D-Glc pH₄-κO^{1,2};κO^{4,6})] (rechts oben), [{Pd(L)}₂(3-O-Me- β -D-Glc pH₄-κO^{1,2};κO^{4,6})] (rechts Mitte) und [{Pd(L)}₂(3-O-Me- α -D-Glc pH₄-κO^{1,2};κO^{4,6})] (rechts unten). Der Anteil der jeweiligen Lösungsspezies ist auf ein molares Verhältnis von 1:1.2 bzw. 1:3 bezogen.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1.33: Beobachtete (δ_{exp}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Palladiumkomplexe von 3-*O*-Methyl-D-glucose mit den Pd(L)-Fragmenten (L = en, chxn, tmen) in D_2O .^a

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe
Pd(en)								
$\alpha p\text{-}\kappa O^{1,2}$	δ_{exp}	102.6	79.4	86.8	69.1	72.6	61.2	60.0
	$\Delta\delta$	9.9	7.8	3.4	−0.6	0.5	0.1	−0.7
$\beta p\text{-}\kappa O^{1,2}$	δ_{exp}	105.3	83.6	86.8	69.7	77.2	61.4	60.4
	$\Delta\delta$	8.8	9.5	0.8	0.1	0.7	0.1	0.0
$\alpha p\text{-}\kappa O^{1,2};\kappa O^{4,6}$	δ_{exp}	102.5	—	87.3	—	—	67.6	59.7
	$\Delta\delta$	9.8	—	3.9	—	—	6.5	−1.0
$\beta p\text{-}\kappa O^{1,2};\kappa O^{4,6}$	δ_{exp}	105.1	84.4	87.5	77.1	79.6	67.8	60.3
	$\Delta\delta$	8.6	10.3	1.5	7.5	3.1	6.5	−0.1
$\alpha f\text{-}\kappa O^{1,2};\kappa O^{5,6\text{ b}}$	δ_{exp}	113.4	85.4 ^c	—	87.8 ^c	—	—	57.0
Pd(chxn)								
$\alpha p\text{-}\kappa O^{1,2}$	δ_{exp}	102.5	79.2	86.5	68.8	72.3	61.0	59.6
	$\Delta\delta$	9.8	7.6	3.1	−0.9	0.2	−0.1	−1.1
$\beta p\text{-}\kappa O^{1,2}$	δ_{exp}	105.1	83.4	86.6	69.5	77.0	61.3	60.6
	$\Delta\delta$	8.6	9.3	0.6	−0.1	0.5	0.0	0.2
$\alpha p\text{-}\kappa O^{1,2};\kappa O^{4,6}$	δ_{exp}	102.3	—	87.0	—	—	67.5	59.4
	$\Delta\delta$	9.6	—	3.6	—	—	6.4	−1.3
$\beta p\text{-}\kappa O^{1,2};\kappa O^{4,6}$	δ_{exp}	104.9	84.1	87.4	77.1	79.2	67.7	chxn ^f
	$\Delta\delta$	8.4	10.0	1.4	7.5	2.7	6.5	—
$\alpha f\text{-}\kappa O^{1,2};\kappa O^{5,6\text{ b}}$	δ_{exp}	112.9	—	—	87.7 ^d	—	—	56.7

Fortsetzung auf der folgenden Seite

2 Ergebnisse

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe
Pd(tmen)								
$\alpha p\text{-}\kappa O^{1,2}$	δ_{exp}	102.3	80.7	88.5	69.8	71.5	tmen ^f	60.6
	$\Delta\delta$	9.6	9.1	5.1	0.1	−0.6	–	−0.1
$\beta p\text{-}\kappa O^{1,2}$	δ_{exp}	105.0	84.0	86.5	69.9	77.1	tmen ^f	60.3
	$\Delta\delta$	8.5	9.9	0.5	0.3	0.6	–	−0.1
$\alpha f\text{-}\kappa O^{1,2\text{ b}}$	δ_{exp}	111.6	85.6 ^c	–	89.0 ^c	–	64.6	57.4
$\alpha p\text{-}\kappa O^{1,2};\kappa O^{4,6}$	δ_{exp}	102.2	81.2	89.2	–	72.4	69.1	–
	$\Delta\delta$	9.5	9.6	5.8	–	0.3	8.0	–
$\beta p\text{-}\kappa O^{1,2};\kappa O^{4,6}$	δ_{exp}	105.0	84.2	87.3	78.3	80.3	69.3	60.7
	$\Delta\delta$	8.5	10.1	1.3	8.7	3.8	8.0	0.3
$\alpha f\text{-}\kappa O^{1,2};\kappa O^{5,6\text{ b}}$	δ_{exp}	112.1	85.9 ^c	79.8 ^e	89.2 ^c	77.9 ^c	72.9 ^e	57.7

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$, entspricht dem CIS. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben. ^b Keine Angabe von CIS-Werten, da Referenzwerte für das freie Kohlenhydrat nicht vorliegen. ^c Zuordnung könnte vertauscht sein. ^d Signal könnte evtl. auch zu C2 gehören. ^e Zuordnung unsicher. ^f Signal fällt mit den Signalen des Hilfsliganden zusammen.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1.34: Beobachtete (in D₂O) und berechnete ³J_{H,H}-Kopplungskonstanten (in Hz) der Palladiumkomplexe von 3-*O*-Methyl-D-glucose mit den Pd(L)-Fragmenten (L = en, chxn, tmen).

	³ J _{H,H}	1,2	2,3	3,4	4,5	5,6a	5,6b	Konformation
idealisiert	<i>αp</i>	3.1	9.7	9.7	9.7			⁴ C ₁
idealisiert	<i>βp</i>	8.5	9.7	9.7	9.7			⁴ C ₁
Pd(en)	<i>αp-κO</i> ^{1,2}	3.9	9.1	9.1	–	–	–	⁴ C ₁
	<i>βp-κO</i> ^{1,2}	7.2	–	–	–	5.2	2.2	⁴ C ₁
	<i>αp-κO</i> ^{1,2} ; <i>κO</i> ^{4,6}	3.9	8.8	–	–	–	–	⁴ C ₁
	<i>βp-κO</i> ^{1,2} ; <i>κO</i> ^{4,6}	7.5	9.2	8.5	8.5	–	–	⁴ C ₁
Pd(chxn)	<i>αp-κO</i> ^{1,2}	3.9	8.8	9.3	–	–	–	⁴ C ₁
7	<i>αp-κO</i> ^{1,2}	4.6	8.1	8.4	9.5			⁴ C ₁
	<i>βp-κO</i> ^{1,2}	6.9	–	–	–	5.5	1.7	⁴ C ₁
	<i>αp-κO</i> ^{1,2} ; <i>κO</i> ^{4,6}	3.9	8.8	8.8	–	–	–	⁴ C ₁
	<i>βp-κO</i> ^{1,2} ; <i>κO</i> ^{4,6}	7.4	8.5	8.5	8.3	–	–	⁴ C ₁
Pd(tmen)	<i>αp-κO</i> ^{1,2}	3.9	8.9	8.9	–	–	–	⁴ C ₁
	<i>βp-κO</i> ^{1,2}	6.9	–	–	–	5.2	1.7	⁴ C ₁
	<i>αp-κO</i> ^{1,2} ; <i>κO</i> ^{4,6}	3.7	8.8	8.8	–	–	–	⁴ C ₁
	<i>βp-κO</i> ^{1,2} ; <i>κO</i> ^{4,6}	7.3	–	–	–	–	–	⁴ C ₁

^a Idealisierte und anhand von Kristallstrukturdaten ermittelte Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] Für die H–C–C–H-Torsionswinkel der idealisierten Konformationen wurden Vielfache von 60° verwendet. ^b Torsionswinkel aus [Pd(chxn)(3-*O*-Me-*α*-D-GlcpH₂-*κO*^{1,2})] in der Kristallstruktur von 7.

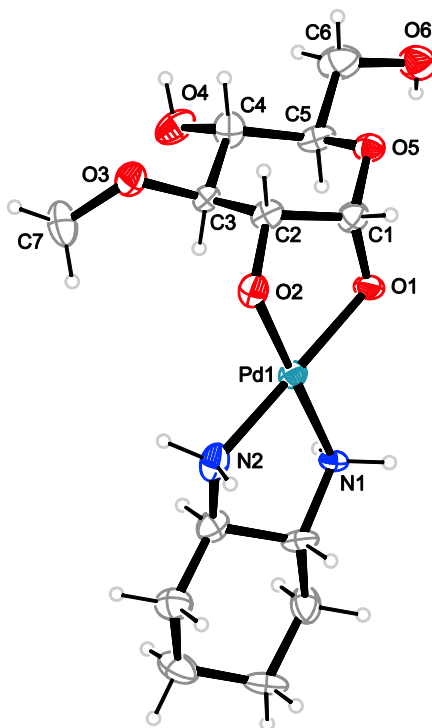


Abbildung 2.1.33: ORTEP-Darstellung von $[\text{Pd}(\text{chxn})(3\text{-O-Me-}\alpha\text{-D-GlcPh}_2\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})]$ in Kristallen des Trihydrats. Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Pd1–O1 2.012(9), Pd1–O2 1.990(9), Pd1–N1 2.022(10), Pd1–N2 2.031(11); O1–Pd1–O2 83.6(3), N1–Pd1–N2 83.2(4); O1–C1–C2–O2 45.6(11), O3–C3–C4–O4 $-70.2(4)$, C4–C5–C6–O6 $-174.4(8)$. Faltungsparameter: Pyranosering: O5–C1–...: $Q = 0.527(9)$ \AA , $\theta = 5.5(10)^\circ$.

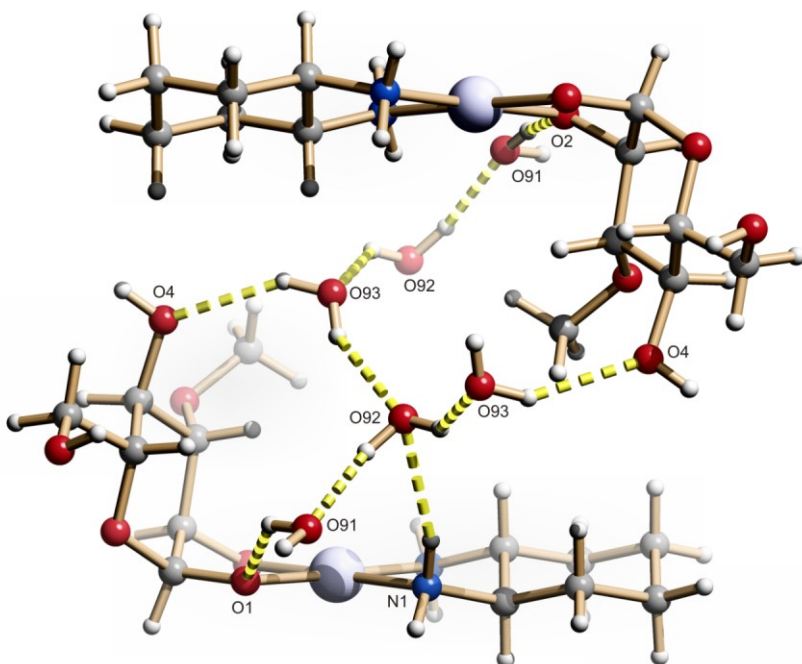


Abbildung 2.1.34: SCHAKAL-Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **7**.
 Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Palladium (hellblau, groß), Sauerstoff (rot),
 Stickstoff (blau).

Tabelle 2.1.35: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in 7.

D	H	A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O4	H84	O6 ⁱ	0.84	2.03	2.821(10)	156
O6	H86	O3 ⁱⁱ	0.84	1.96	2.800(9)	176
N1	H711	O92 ⁱⁱⁱ	0.92	2.24	3.124(14)	161
N1	H712	O2 ^{iv}	0.92	2.01	2.859(16)	153
N2	H721	O1 ^v	0.92	2.04	2.928(16)	161
N2	H722	O93 ^{vi}	0.92	2.59	3.298(13)	135
N2	H722	O91 ^{vi}	0.92	2.60	3.227(14)	126
O91	H911	O1 ^{vi}	0.82(5)	2.07(9)	2.704(13)	134(11)
O91	H912	O2 ⁱⁱⁱ	0.85(5)	1.87(6)	2.688(13)	163(13)
O92	H921	O91	0.85(5)	1.79(6)	2.620(9)	164(11)
O92	H922	O93	0.80(5)	2.08(9)	2.716(10)	136(12)
O93	H931	O92 ⁱⁱⁱ	0.80(5)	2.03(6)	2.766(10)	152(11)
O93	H932	O4	0.83(5)	2.14(8)	2.874(10)	148(11)
C6	H61	O4	0.99	2.51	2.926(13)	105
C14	H141	O5 ^{vii}	0.99	2.51	3.422(12)	153

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x-2, y+0.5, -z-1$; ⁱⁱ $x, y-1, z$; ⁱⁱⁱ $-x-2, y-0.5, -z-2$; ^{iv} $-x-3, y-0.5, -z-2$; ^v $-x-3, y+0.5, -z-2$; ^{vi} $-x-2, y+0.5, -z-2$; ^{vii} $x, y, z-1$.

2.1.4.2 4-Chlor-4-deoxy-D-galactose

In 4-Chlor-4-deoxy-D-galactose ist die Hydroxygruppe am Kohlenstoffatom C4 durch ein Chloratom ersetzt. Dadurch sind zum einen keine Furanoseformen zugänglich und zum anderen fehlt mit dem Sauerstoff O4 eine potentielle Bindungsstelle für die Koordination an eine Palladiumsonde.

Bei der Reaktion von $[\text{Pd}(\text{en})(\text{OH})_2]$ mit 4-Chlor-4-deoxy-D-galactose in einem molaren Verhältnis von 1.2:1 erhält man als Hauptprodukt den $\alpha p\text{-}\kappa\text{O}^{1,2}$ -Komplex. Als Nebenprodukte beobachtet man das entsprechende β -konfigurierte Isomer $[\text{Pd}(\text{en})(4\text{-Cl-}\beta\text{-D-GalpH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})]$, sowie den $\kappa\text{O}^{2,3}$ -koordinierten Komplex der α -Pyranose.

Die 1,2-Diolato-Koordinationen der Komplexe über die Sauerstoffatome O1/O2 bzw. O2/O3 lassen sich anhand der hohen CIS-Werte für die an die koordinierenden Sauerstoffatome bindenden Kohlenstoffatome belegen (Tabelle 2.1.36). Die

2 Ergebnisse

Bestimmung der Konfiguration am anomeren Kohlenstoffatom C1 der Komplexe erfolgte anhand der $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstanten welche sich Tabelle 2.1.37 entnehmen lassen. Abschließend gibt Abbildung 2.1.35 einen Überblick über die beobachteten Koordinationsspezies und ihre Verteilung in Lösung.

Tabelle 2.1.36: Beobachtete (δ_{exp}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Palladiumkomplexe von 4-Chlor-4-deoxy-D-galactose mit dem Pd(en)-Fragment in D_2O .^a

			C1	C2	C3	C4	C5	C6
Pd(en)	$\alpha p\text{-}\kappa O^{1,2}$	δ_{exp}	103.0	77.1	72.5	64.0	70.1	61.9
		$\Delta\delta$	10.0	8.3	3.7	0.3	0.2	−0.2
	$\beta p\text{-}\kappa O^{1,2}$	δ_{exp}	106.1	80.8	73.5	64.5	75.2 ^b	63.0
		$\Delta\delta$	8.7	8.7	1.1	1.9	0.8	1.1
	$\beta p\text{-}\kappa O^{2,3}$	δ_{exp}	98.7	80.2	82.7	64.5	76.1 ^b	63.0
		$\Delta\delta$	1.3	8.1	10.3	1.9	1.7	1.1

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$ entspricht dem CIS. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben. ^b Zuordnung könnte vertauscht sein.

Tabelle 2.1.37: Beobachtete (in D_2O) und berechnete $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) der Palladiumkomplexe von 4-Chlor-4-deoxy-D-galactose mit dem Pd(en)-Fragment.

	$^3J_{\text{H,H}}$	1,2	2,3	3,4	4,5	5,6	Konformation
idealisiert	αp	3.1	9.7	3.1	1.4		4C_1
idealisiert	βp	8.5	9.7	3.1	1.4		4C_1
Pd(en)	$\alpha p\text{-}\kappa O^{1,2}$	3.9	9.3	3.4	1.1	–	4C_1
	$\beta p\text{-}\kappa O^{1,2}$	7.4	10.2	–	–	–	4C_1
	$\beta p\text{-}\kappa O^{2,3}$	8.0	9.9	3.3	–	–	4C_1

^a Idealisierte Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] Für die H–C–C–H-Torsionswinkel der idealisierten Konformationen wurden Vielfache von 60° verwendet.

2 Ergebnisse

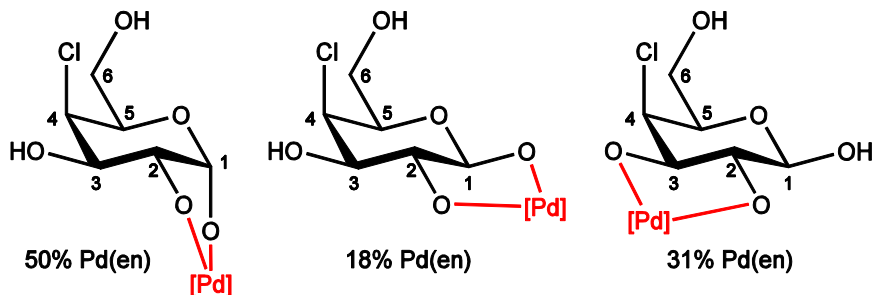


Abbildung 2.1.35: Beobachtete Lösungsspezies von 4-Chlor-4-deoxy-D-galactose in Pd-en: $[\text{Pd}(\text{en})(4\text{-Cl-}\alpha\text{-D-GalpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})]$ (links), $[\text{Pd}(\text{en})(4\text{-Cl-}\beta\text{-D-GalpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})]$ (Mitte) und $[\text{Pd}(\text{en})(4\text{-Cl-}\beta\text{-D-GalpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{2,3})]$ (rechts).

2.2 Phenylboronsäureester

2.2.1 Begleitende DFT-Rechnungen

Um die anhand von NMR-Spektroskopie ermittelten Bindungsmuster der Phenylboronsäureester zu bestätigen bzw. die korrekte Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale zu belegen, werden in begleitenden DFT-Rechnungen die Abschirmungskonstanten der ^{13}C -Kerne berechnet, daraus die chemischen Verschiebungen abgeleitet und mit den experimentellen Daten verglichen. Dazu werden zunächst die Strukturen der Phenylboronsäureester in der Gasphase auf dem Niveau B3LYP/6-31+G(2d,p) mit sehr engen Konvergenzkriterien optimiert. Um sicherzustellen, dass es sich um Minimumstrukturen handelt, wird jeweils eine Frequenzanalyse durchgeführt. Im Anschluss werden magnetische Abschirmungskonstanten σ auf dem Niveau PBE1PBE/6-311++G(2d,p) berechnet. Das entsprechende Lösungsmittel wird durch das *polarisable continuum model* (PCM) berücksichtigt. Um aus den berechneten Abschirmungskonstanten σ die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen δ_{calc} zu erhalten, wurde Methanol als Verschiebungsreagenz verwendet. Wie Taubert *et al.* zeigen konnten, korrelieren berechnete und experimentelle ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von Kohlenhydraten besser, wenn Methanol anstelle von TMS als Referenz verwendet wird.^[97] Die Methode hat sich auch für die in dieser Arbeit untersuchten Phenylboronsäureester bewährt. Die Berechnung von δ_{calc} erfolgte anhand der nachfolgenden Formel:

$$\delta_{\text{calc}} = \sigma_{\text{MeOH}} - \sigma_{\text{calc}} + \delta_{\text{MeOH}}$$

Für DMSO als Lösungsmittel gilt $\delta_{\text{MeOH}} = 48.59$ ppm und $\sigma_{\text{MeOH}} = 134.6900$, für Toluol $\delta_{\text{Toluol}} = 50.07$ ppm und $\sigma_{\text{Toluol}} = 134.6367$.

Abbildung 2.2.1 und Abbildung 2.2.2 zeigen die Übereinstimmung zwischen experimentell erhaltenen und berechneten ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen für die 26 Phenylboronsäureester in DMSO und fünf Phenylboronsäureester in Toluol, welche in den nachfolgenden Kapiteln 2.2.2 bis 2.2.5 beschrieben werden. Das Bestimmtheitsmaß R^2 der Ausgleichsgeraden beträgt 0.9971 (Abbildung 2.2.1) bzw. 0.9986 (Abbildung 2.2.2).

2 Ergebnisse

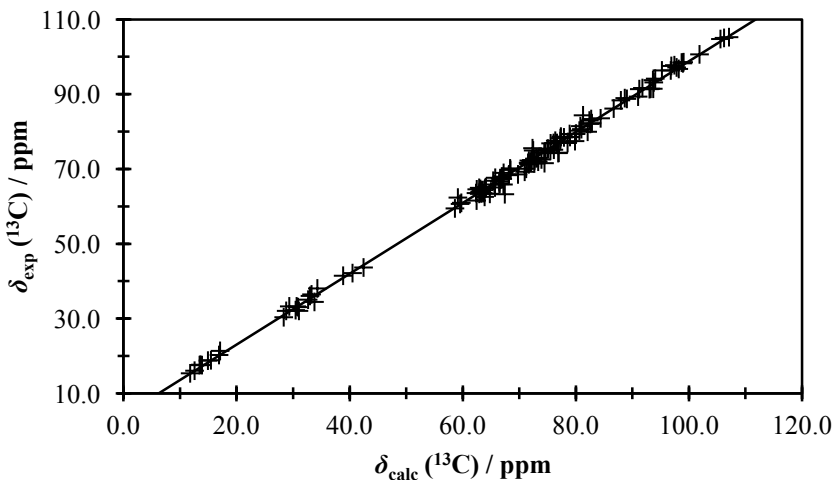


Abbildung 2.2.1: Korrelation zwischen experimentell beobachteten und berechneten ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von 26 Phenylboronsäureestern in DMSO.

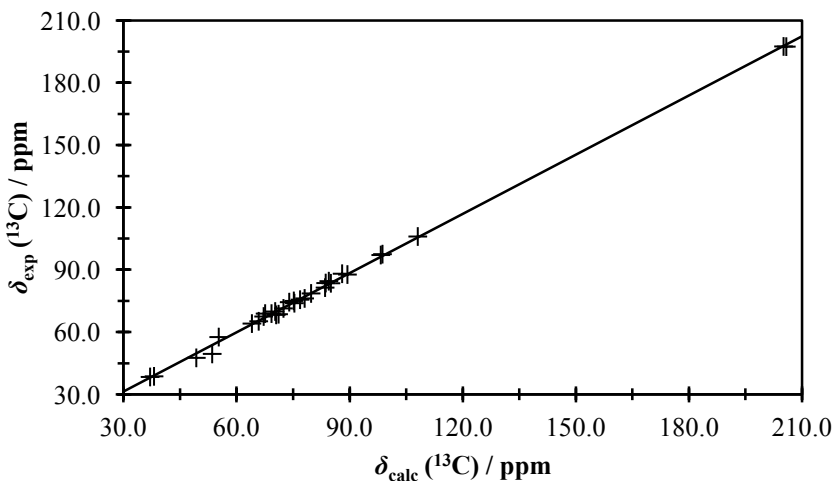


Abbildung 2.2.2: Korrelation zwischen experimentell beobachteten und berechneten ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von fünf Phenylboronsäureestern in Toluol.

2.2.2 2-Deoxyzucker

2.2.2.1 Methyl-2-deoxy-D-erythro-pentopyranosid

Die Umsetzung von Phenylboronsäure mit dem Methyl- α - und dem Methyl- β -pyranosid von 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose führt in beiden Fällen zu einer Veresterung der *cis*-ständigen Hydroxygruppen an den Kohlenstoffatomen C3 und C4. Dies kann an den deutlichen Tieffeldverschiebungen der ^{13}C - und ^{13}C -NMR-Signale für das jeweilige Isomer beobachtet werden (Tabelle 2.2.1). Auf Grund der sp^2 -Hybridisierung des Boratoms ergibt sich eine planare Anordnung für den gebildeten Chelatfünfring, folglich wird der Pyranosering aus seiner bevorzugten Sesselkonformation gezwungen. Die Konformationsänderung erklärt die ungewöhnlichen Hochfeldverschiebungen für die übrigen Kohlenstoffatome (C1, C2, C5) der jeweiligen Boronsäureester im Vergleich zu den freien Pyranosiden.

Tabelle 2.2.1: Beobachtete (δ_{exp}) und berechnete (δ_{calc}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Phenylboronsäureester von Methyl-2-deoxy- α -D-*erythro*-pentopyranosid und Methyl-2-deoxy- β -D-*erythro*-pentopyranosid in DMSO- d_6 .^a

		C1	C2	C3	C4	C5	OMe
<i>ap-O</i>^{3,4}	δ_{exp}	97.8	33.3	71.8	72.6	61.6	54.8
	$\Delta\delta$	-2.6	-1.7	4.7	6.0	-3.5	-0.5
	$\delta_{\text{calc}}(^2S_{\text{O}})$	97.4	29.3	72.0	73.9	62.5	
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	0.4	4.0	-0.2	-1.3	-0.9	
	$\delta_{\text{calc}}(^0S_2)$	96.4	30.7	72.5	72.6	58.7	
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	1.4	2.6	-0.7	0.0	2.9	
<i>bp-O</i>^{3,4}	δ_{exp}	96.4	30.4	72.0	74.5	61.0	54.5
	$\Delta\delta$	-2.2	-3.7	7.7	7.2	-2.2	0.0
	$\delta_{\text{calc}}(^2S_{\text{O}})$	95.2	28.4	72.1	74.7	59.8	
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	1.2	2.0	-0.1	-0.2	1.2	
	$\delta_{\text{calc}}(^0S_2)$	97.1	30.0	70.7	72.5	61.0	
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-0.7	0.4	1.3	2.0	0.0	

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$, entspricht dem CIS. $\Delta\delta_{\text{calc}} = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc}}$. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an veresterte Sauerstoff-atome binden, sind fett hervorgehoben.

2 Ergebnisse

Aus dem Vergleich von experimentell beobachteten und berechneten Kopplungskonstanten können die Konformationen der Pyranoseringe bestimmt werden. Für den βp - $O^{4,6}$ -Ester liegt eine 2S_O -Konformation vor (Tabelle 2.2.2). Für das entsprechende α -Isomer, $\text{PhB}(\text{Me-}\alpha\text{-D-ery-dPenpH}_2\text{-}O^{3,4})$, liegen die experimentell ermittelten ${}^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten dagegen zwischen den für eine 2S_O - und eine 0S_2 -Konformation berechneten Werten. Dies kann als Hinweis auf eine Fluktuation zwischen den beiden Twistkonformationen gewertet werden.

Die in Lösung beobachteten Phenylboronsäureester von Methyl-2-deoxy- α - und Methyl-2-deoxy- β -D-*erythro*-pentopyranosid sind in Abbildung 2.2.3 dargestellt.

Tabelle 2.2.2: Beobachtete (DMSO-d6) und berechnete ${}^3J_{\text{H,H}}$ Kopplungskonstanten (in Hz) von $\text{PhB}(\text{Me-}\alpha\text{-D-ery-dPenpH}_2\text{-}O^{3,4})$ und $\text{PhB}(\text{Me-}\beta\text{-D-ery-dPenpH}_2\text{-}O^{3,4})$.^a

	${}^3J_{\text{H,H}}$	1,2a	1,2b	2a,3	2b,3	3,4	4,5a	4,5b	Konformation
<i>ap</i>-$O^{3,4}$	exp.	7.2	4.1	–	6.1	–	4.5	5.4	${}^2S_O \leftrightarrow {}^0S_2$
	opt.	9.3	1.1	5.1	2.3	7.7	2.6	1.0	2S_O
		20	–96	–48	69	12	44	–75	
	opt.	5.6	8.6	5.4	10.6	7.8	7.4	9.3	0S_2
		–38	–155	50	167	–10	–39	–156	
<i>βp</i>-$O^{3,4}$	exp.	7.7	5.5	3.1	3.6	8.3	<1	1.9	
	8 ^b	7.7	6.8	3.3	2.6	8.4	2.1	1.3	2S_O
		147	29	–51	67	11	48	–71	
	opt.	8.2	6.2	2.8	3.0	8.3	2.5	1.1	2S_O
		150	34	–53	64	13	45	–75	
		2.6	2.5	7.2	9.4	8.9	5.9	10.1	0S_2
		58	–60	39	158	13	–50	–168	

^a Die berechneten Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] H–C–C–H-Torsionswinkel aus optimierten Strukturen/Kristallstrukturen sind in grau dargestellt. ^b $\text{PhB}(\text{Me-}\beta\text{-D-ery-dPenpH}_2\text{-}O^{3,4})$ in Kristallen von **8**.

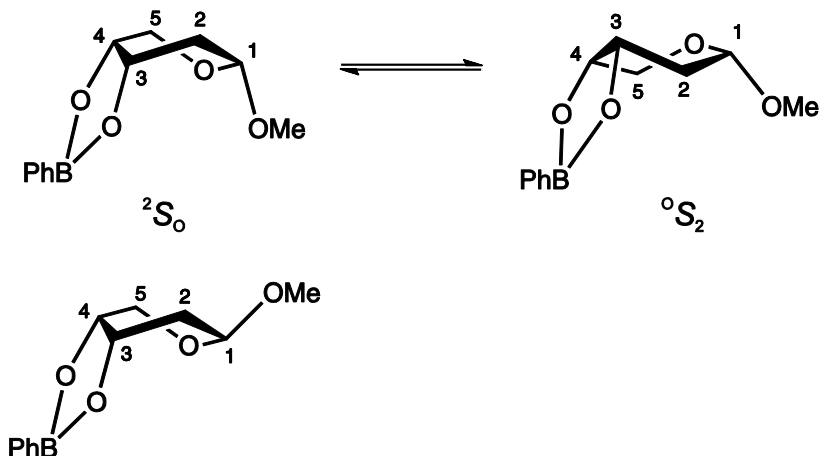


Abbildung 2.2.3: Beobachtete Phenylboronsäureester von Methyl-2-deoxy- α - und Methyl-2-deoxy- β -D-*erythro*-pentopyranosid in DMSO: PhB(Me- α -D-*ery*-dPenpH $_{-2}$ -O 3,4) (oben) und PhB(Me- β -D-*ery*-dPenp3H $_{-2}$ -O 3,4) (unten).

Der Phenylboronsäureester des β -Pyranosids konnte in kristalliner Form isoliert werden. PhB(Me- β -D-*ery*-dPenpH $_{-2}$ -O 3,4) (**8**) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit, welches in Abbildung 2.2.4 dargestellt ist. Der Pyranosering nimmt eine 2S_0 -Konformation ein, die leicht in Richtung einer $^{2,5}B$ -Konformation verdreht ist, wie man in der Stereo-Projektion in Abbildung 2.2.5 erkennen kann. Der O3–C3–C4–O4 Torsionswinkel beträgt aufgrund der Chelatisierung nur noch 9.2° . Im Kristall sind die Moleküle entlang einer 2_1 -Achse über eine nichtklassische Wasserstoffbrückenbindung (C2–H22 \cdots O4) miteinander verknüpft. Der Abstand zwischen den Schwerpunkten der parallel versetzten Ringe beträgt 5.1 \AA , π - π -Wechselwirkungen sind somit nicht zu erwarten.

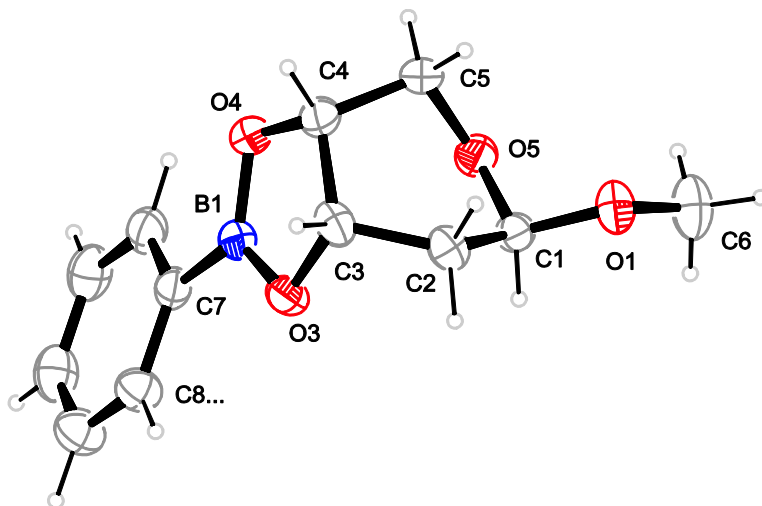


Abbildung 2.2.4: ORTEP-Darstellung von $\text{PhB}(\text{Me-}\beta\text{-D-ery-dPenpH}_2\text{-O}^{3,4})$ in **8**. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B1–O3 1.366(2), B1–O4 1.368(2); O3–B1–O4 113.6(2); O3–C3–C4–O4 9.2(2). Faltungsparameter Pyranosering: O5–C1–...: $Q = 0.704(2)$ Å, $\theta = 95.5(2)^\circ$, $\varphi = 141.1(2)^\circ$.

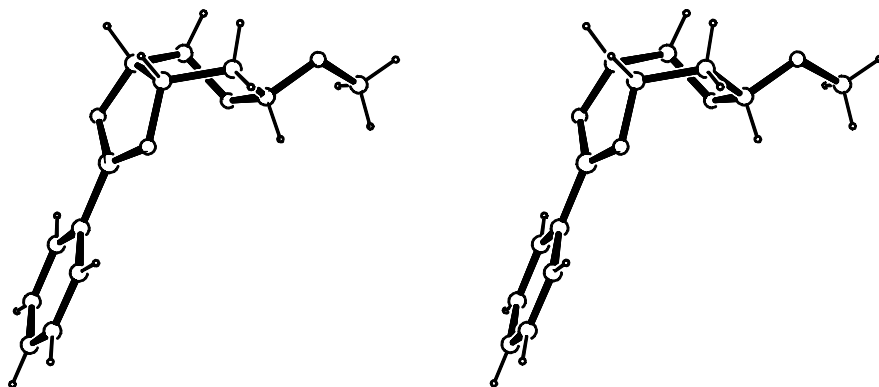


Abbildung 2.2.5: Stereo-Projektion von $\text{PhB}(\text{Me-}\beta\text{-D-ery-dPenpH}_2\text{-O}^{3,4})$ in **8**.

2.2.2.2 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose

Bei der Umsetzung von 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose mit Phenylboronsäure kann PhB(β -D-*ery*-dPenpH₂-O^{3,4}) (**9**) in kristalliner Form erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Analog zum Phenylboronsäureester des Methyl- β -pyranosids ergibt sich anhand der Faltungsparameter eine 2S_O -Konformation für den Pyranosering, mit einer leichten Verdrehung in Richtung einer $^{2,5}B$ -Bootkonformation. Im Kristall bilden die Hydroxygruppen der anomeren Kohlenstoffatome untereinander eine Wasserstoffbrückenkette entlang einer 2_1 -Schraubenachse $[0\ 1\ 0]$, welche durch den Deskriptor C(2) beschrieben werden kann (Abbildung 2.2.7). Orthogonal zu den 2_1 -Achsen sind die Moleküle über eine nichtklassische Wasserstoffbrückenbindung (C2–H22 \cdots O4) miteinander verknüpft. Einen Überblick über die einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen liefert

Tabelle 2.2.3. π - π -Wechselwirkungen zwischen den parallel versetzten Phenylringen, welche sich durch eine zweifache Verschiebung entlang der 2_1 -Achse ineinander überführen lassen, treten nur schwach in Erscheinung. Der Abstand zwischen den Schwerpunkten beträgt knapp 5.0 Å, der kürzeste intermolekulare Abstand von 3.6 Å tritt zwischen den Ringatomen C6 und C9 auf. In einer DMSO-Lösung liegt PhB(β -D-*ery*-dPenpH₂-O^{3,4}) als Hauptprodukt vor und behält dabei die 2S_O -Konformation des Feststoffs. Dies lässt sich anhand der berechneten chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale belegen, die für 2S_O mit einer durchschnittlichen Abweichung von 1.0 ppm deutlich besser mit den experimentellen Werten übereinstimmen, als für eine angenommene 0S_2 -Konformation, für die die durchschnittliche Abweichung 1.8 ppm beträgt (Tabelle 2.2.4). Bestätigt wird dieses Ergebnis zusätzlich durch die gefundenen $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten, die in Tabelle 2.2.5 zusammengefasst sind.

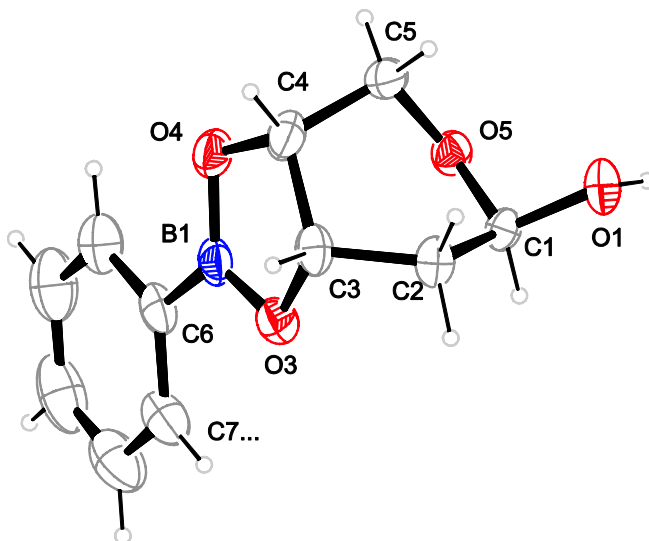


Abbildung 2.2.6: ORTEP-Darstellung von $\text{PhB}(\beta\text{-D-ery-dPenpH}_2\text{-O}^{3,4})$ in **9**. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B1–O3 1.365(3), B1–O4 1.373(3); O3–B1–O4 113.7(2); O3–C3–C4–O4 14.5(2). Faltungsparameter Pyranosering: O5–C1–...: $Q = 0.715(2)$ Å, $\theta = 94.5(2)^\circ$, $\varphi = 145.1(2)^\circ$.

Tabelle 2.2.3: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **9**.

D	H	A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O1	H81	O1 ⁱ	0.84	1.99	2.824(2)	176
C2	H22	O4 ⁱⁱ	0.99	2.48	3.334(2)	144

Symmetrieschlüssel: i $-x-1, y+0.5, -z$; ii $x-1, y, z$.

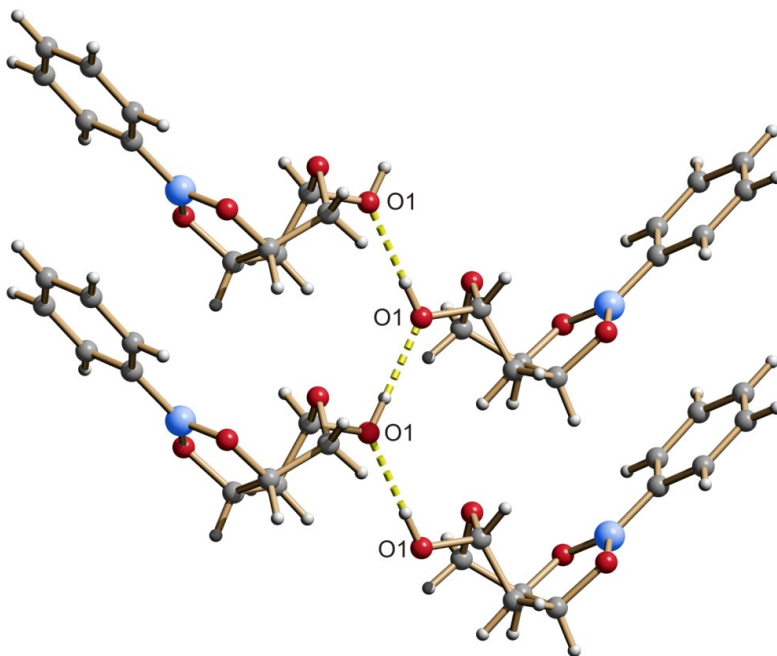


Abbildung 2.2.7: SCHAKAL-Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **9**. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Bor (blau), Sauerstoff (rot).

Neben dem $\beta p\text{-}O^{3,4}$ -Ester lassen sich im ^{13}C -NMR-Spektrum noch zwei weitere Spezies beobachten. In beiden Fällen handelt es sich dabei um Phenylboronsäureester der α -Pyranose, welche in einem Fall über die *cis*-1,2-Diolfunktion an O3/O4 und im anderen Fall über die 1,3-Diolfunktion an O1/O3 verestert ist. Das Bindungsmuster über O1 und O3 des $\alpha p\text{-}O^{1,3}$ -Esters erfordert eine 1,3-diaxiale Anordnung der Sauerstoffatome, was eine Ringinversion von der 1C_4 -Konformation der freien α -Pyranose zu einer 4C_1 -Konformation im Phenylboronsäureester zur Folge hat. Aufgrund dieser Konformationsänderung lässt sich das Bindungsmuster des 1,3-Esters nicht einfach aus den CIS-Werten aus Tabelle 2.2.4 ableiten. Allerdings kann man im ^1H -NMR-Spektrum das H(O4)-Proton nachweisen, was eine Veresterung über O4 ausschließt.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.2.4: Beobachtete (δ_{exp}) und berechnete (δ_{calc}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Phenylboronsäureester von 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose in DMSO-d₆.^a

		C1	C2	C3	C4	C5
<i>ap-O</i>^{3,4}	δ_{exp}	91.4	36.5	72.8 ^b	72.4 ^b	62.4
	$\Delta\delta$	−2.3	−0.3	5.2	5.8	−2.8
	$\delta_{\text{calc}}(^2S_{\text{O}})$	92.0	28.3	71.8	73.7	62.5
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	−0.6	8.2	1.0	−1.3	−0.1
	$\delta_{\text{calc}}(^{\text{O}}S_2)$	91.2	33.3	72.7	72.2	59.2
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	0.2	3.2	0.1	0.2	3.2
<i>ap-O</i>^{1,3}	δ_{exp}	88.4	32.3	68.4	65.9	59.5
	$\Delta\delta$	−5.3	−4.5	0.8	−0.7	−5.7
	δ_{calc}	88.0	30.5	68.1	65.6	58.6
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	0.4	1.8	0.3	0.3	0.9
<i>βp-O</i>^{3,4}	δ_{exp}	88.8	32.1	72.4	74.3	60.7
	$\Delta\delta$	−2.5	−4.5	7.3	6.9	−2.4
	$\delta_{\text{calc}}(^2S_{\text{O}})$	89.0	28.8	72.2	74.6	59.5
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	−0.2	3.3	0.2	−0.3	1.2
	$\delta_{\text{calc}}(^{\text{O}}S_2)$	91.6	29.7	70.7	72.5	60.9
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	−2.8	2.4	1.7	1.8	−0.2

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$ entspricht dem CIS. $\Delta\delta_{\text{calc}} = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc}}$. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an veresterte Sauerstoffatome binden sind fett hervorgehoben. ^b Zuordnung könnte vertauscht sein.

Weiterhin stimmen die für den *ap-O*^{1,3}-Ester berechneten chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale sehr gut mit den experimentell erhaltenen Werten überein. Die größte Abweichung zwischen Rechnung und Experiment ergibt sich für das Kohlenstoffatom C2 mit 1.8 ppm, im Durchschnitt beträgt die Abweichung 0.7 ppm.

Wegen des geringen Anteils des *O*^{3,4}-Esters der α -Pyranose, PhB(α -D-*ery*-dPenpH₂-*O*^{3,4}) in Lösung ist eine Aussage zur Konformation des Pyranoseringes anhand von ^1H -NMR-Daten nicht möglich. DFT-Rechnungen deuten aber auf eine $^{\text{O}}S_2$ -Konformation hin. Die durchschnittliche Abweichung der berechneten ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen vom Experiment fällt mit 1.4 ppm für $^{\text{O}}S_2$ deut-

2 Ergebnisse

lich geringer aus als mit 2.2 ppm für die 2S_0 optimierte Struktur (Tabelle 2.2.4). Die beobachteten Phenylboronsäureester und ihre Verteilung in Lösung ist abschließend in Abbildung 2.2.8 zusammengefasst.

Tabelle 2.2.5: Beobachtete (DMSO-d₆) und berechnete $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von PhB(β -D-*ery*-dPenpH₂-O^{3,4}).^a

	$^3J_{\text{H,H}}$	1,2a	1,2b	2a,3	2b,3	3,4	4,5a	4,5b	Konformation
βp -O ^{3,4}	exp.	8.0	5.2	3.3	3.9	8.1	<1	1.9	2S_0
	9 ^b	7.4	7.1	2.8	2.9	9.0	2.7	2.1	2S_0
		145	27	-53	64	16	44	-75	
	opt.	8.2	6.2	2.7	3.0	9.2	2.5	2.1	2S_0
		150	34	-53	64	13	45	-75	
	opt.	2.6	2.5	7.3	9.3	7.7	6.0	10.0	0S_2
		59	-59	38	157	12	-49	-168	

^a Die berechneten Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] H-C-C-H-Torsionswinkel aus optimierten Strukturen/Kristallstrukturen sind in grau dargestellt. ^b PhB(β -D-*ery*-dPenpH₂-O^{3,4}) in Kristallen von **9**.

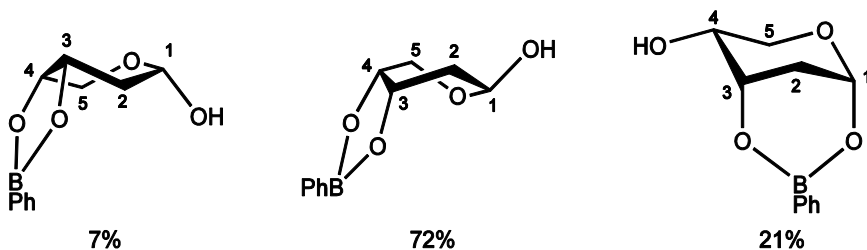


Abbildung 2.2.8: Beobachtete Phenylboronsäureester von 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose in DMSO: PhB(α -D-*ery*-dPenpH₂-O^{3,4}) (links), PhB(β -D-*ery*-dPenpH₂-O^{3,4}) (Mitte) und PhB(α -D-*ery*-dPenpH₂-O^{1,3}). Der Anteil der jeweiligen Lösungsspezies ist auf ein molares Verhältnis von 1:1 bezogen.

2.2.2.3 Methyl-2-deoxy- α -D-*lyxo*-hexopyranosid

Phenylboronsäure reagiert mit Methyl-2-deoxy- α -D-*lyxo*-pyranosid über eine $O^{4,6}$ -Veresterung zu $\text{PhB}(\text{Me-}\alpha\text{-D-lyx-dHexpH}_{-2}\text{-O}^{4,6})$. Langsames Eindampfen einer Dichlormethan-Lösung ergibt farblose Kristalle, welche sich für eine Einkristallstrukturanalyse eignen. $\text{PhB}(\text{Me-}\alpha\text{-D-lyx-dHexpH}_{-2}\text{-O}^{4,6})$ (**10**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$, die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.2.9 dargestellt. Der Pyranosering liegt in der 4C_1 -Sesselkonformation vor, der Chelatsechsechtring nimmt eine c5E -Halbsesselkonformation ein. Im Kristall bilden die nicht veresterten Hydroxygruppen der Kohlenstoffatome C3 untereinander eine intermolekulare Wasserstoffbrückenkette $\text{O3-H}\cdots\text{O3}$ welche mit dem Deskriptor C(2) beschrieben werden kann. Die Kette verläuft entlang der 2_1 -Schraubenachse durch den Punkt $[\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}]$. Ein Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückenbindungssystem ist in Abbildung 2.2.10 gezeigt. Neben der klassischen Wasserstoffbrückenbindung lassen sich zwei nichtklassische C-H \cdots O Bindungen formulieren. Die Abstände und Winkel der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 2.2.6 zusammengefasst. Die Schwerpunkte der Phenylringe zweier Moleküle, die sich durch zweifache Translation entlang der 2_1 -Achse ineinander überführen lassen, liegen knapp 5.1 Å auseinander, der kürzeste intermolekulare Abstand beträgt 3.7 Å zwischen den Ringatomen C11 und C8 bzw. C13. π - π -Wechselwirkungen sind daher nur von untergeordneter Bedeutung.

Tabelle 2.2.6: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **10**.

D	H	A	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H \cdots A
O3	H83	O3 ⁱ	0.84	2.04	2.869(3)	168
C6	H61	O5 ⁱⁱ	0.99	2.56	3.406(3)	139
C12	H12	O1 ⁱⁱⁱ	0.95	2.57	3.341(4)	139

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x+1, y-0.5, -z+1$; ⁱⁱ $-x+1, y+0.5, -z$; ⁱⁱⁱ $x+1, y-1, z$.

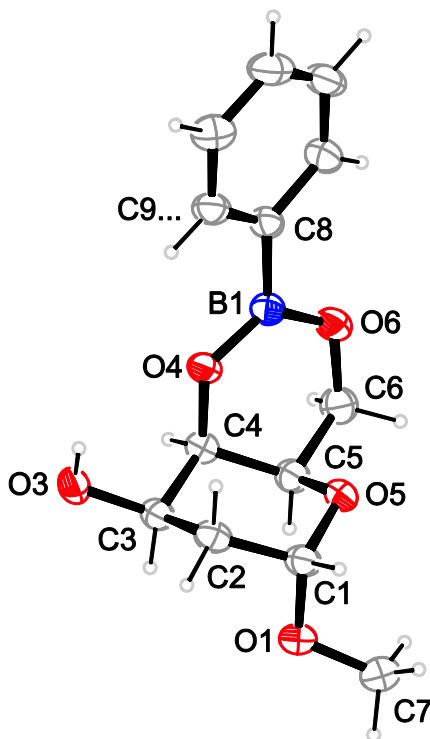


Abbildung 2.2.9: ORTEP-Darstellung von $\text{PhB}(\text{Me-}\alpha\text{-D-lyx-dHexpH}_2\text{-O}^{4,6})$ in **10**. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: B1–O4 1.369(3), B1–O6 1.362(3); O4–B1–O6 122.9(3); C7–O1–C1–O5 63.7(3), O3–C3–C4–O4 55.3(3), C6–O6–B1–O4 $-0.1(4)$. Faltungsparameter Pyranosering: O5–C1–...: $Q = 0.550(3) \text{ \AA}$, $\theta = 0.0(3)^\circ$.

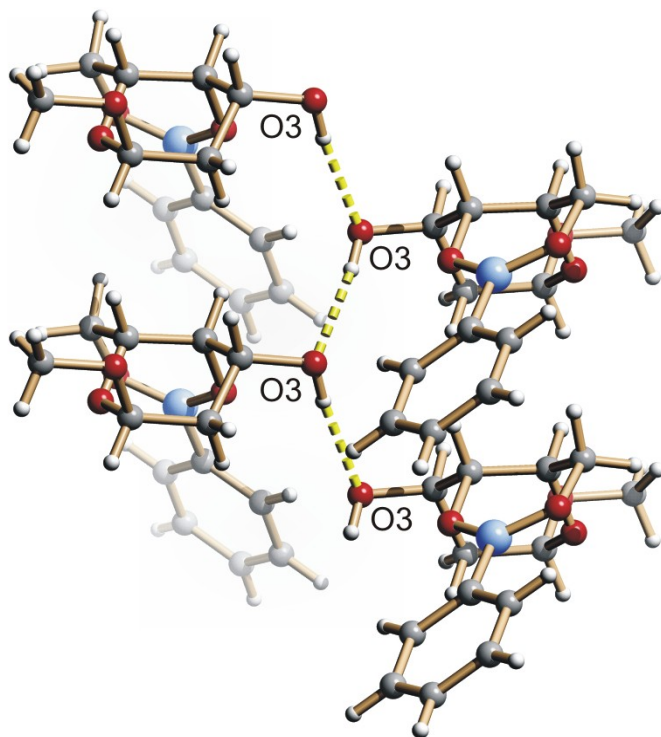


Abbildung 2.2.10: SCHAKAL-Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **10**. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Bor (blau), Sauerstoff (rot).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum einer DMSO-Lösung führt der 6-gliedrige Chelatring zu einem charakteristischen CIS-Muster, in dem die Kohlenstoffatome C4 und C6 schwach ins Tieffeld verschoben sind (2.4 und 3.8 ppm), während C5 eine starke Hochfeldverschiebung aufweist (6.9 ppm). Wie aus Tabelle 2.2.7 ersichtlich ist, stimmen die berechneten chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale gut mit den experimentell bestimmten Werten überein. Die durchschnittliche Abweichung beträgt 0.8 ppm, die größte Abweichung wird mit 1.3 ppm für C4 beobachtet. In Abbildung 2.2.11 ist das Bindungsmuster des $O^{4,6}$ -Esters noch einmal veranschaulicht.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.2.7: Beobachtete (δ_{exp}) und berechnete (δ_{calc}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) von $\text{PhB}(\text{Me-}\alpha\text{-D-lyx-dHexpH}_{-2}\text{-O}^{4,6})$ in DMSO-d_6 .^a

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe
<i>ap-O</i>^{4,6}	δ_{exp}	98.6	32.1	63.6	69.8	64.4	64.9	54.4
	$\Delta\delta$	0.6	-0.6	1.2	2.4	6.9	3.8	0.5
	δ_{calc}	99.1	31.0	63.6	68.5	63.4	64.0	
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-0.5	1.1	0.0	1.3	1.0	0.9	

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$ entspricht dem CIS. $\Delta\delta_{\text{calc}} = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc}}$. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an veresterte Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben.

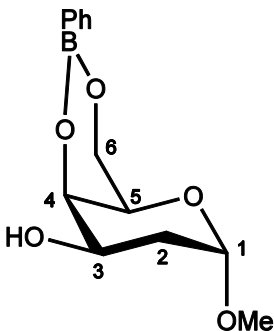


Abbildung 2.2.11: Beobachteter Phenylboronsäureester von Methyl-2-deoxy- α -D-lyxohexose in DMSO : $\text{PhB}(\text{Me-}\alpha\text{-D-lyx-dHexpH}_{-2}\text{-O}^{4,6})$.

2.2.2.4 2-Deoxy-D-lyxo-hexose

Im ^{13}C -NMR-Spektrum einer äquimolaren Umsetzung von Phenylboronsäure mit 2-Deoxy-D-lyxo-hexose lassen sich zwei Spezies beobachten, wobei es sich um die $\text{O}^{4,6}$ -Ester der α -Pyranose und der β -Pyranose handelt, wie die CIS-Werte in Tabelle 2.2.8 belegen. Die berechneten ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen stimmen für beide Isomere gut mit den experimentell erhaltenen Werten überein, es ergibt sich eine durchschnittliche Abweichung von 1.3 ppm für den $\text{O}^{4,6}$ -Ester der α -Pyranose und 1.2 ppm für das entsprechende β -Isomer. Eine Übersicht über die beobachteten Phenylboronsäureester und ihre Verteilung in Lösung zeigt Abbildung 2.2.12.

Tabelle 2.2.8: Beobachtete (δ_{exp}) und berechnete (δ_{calc}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Phenylboronsäureester von 2-Deoxy-D-lyxo-hexose einer 1:1 Umsetzung in DMSO-d₆.^a

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
<i>ap-O</i>^{4,6}	δ_{exp}	91.4	33.3	63.5	70.2	63.9	65.2
	$\Delta\delta$	0.5	−0.6	−1.1	2.6	−6.7	4.2
	δ_{calc}	93.0	30.6	63.3	68.4	63.4	64.1
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	−1.6	2.7	0.2	1.8	0.5	1.1
<i>βp-O</i>^{4,6}	δ_{exp}	93.8	36.1	67.4	69.0	67.8	65.0
	$\Delta\delta$	−0.2	−0.7	−0.8	2.5	−7.5	4.1
	δ_{calc}	93.6	33.0	67.1	67.2	67.0	64.0
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	0.2	3.1	0.3	1.8	0.8	1.0

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$, entspricht dem CIS. $\Delta\delta_{\text{calc}} = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc}}$. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an veresterte Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben.

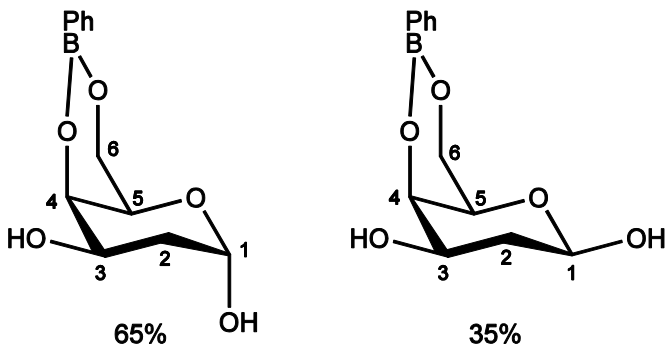


Abbildung 2.2.12: Beobachtete Phenylboronsäureester einer von 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose in DMSO: PhB(α -D-*lyx*-dHexp4,6H₂) (links) und PhB(β -D-*lyx*-dHexp4,6H₂) (rechts). Der Anteil der jeweiligen Lösungsspezies ist auf ein molares Verhältnis von 1:1 bezogen.

Aus einer Dichlormethan-Lösung des Rohprodukts kristallisierte der Phenylboronsäureester der β -Pyranoseform als PhB(β -D-*lyx*-dHexpH₂-O^{4,6}) · 0.5 CH₂Cl₂ (**11**) in der tetragonalen Raumgruppe $P4_12_12$ aus. Wie aus Abbildung 2.2.13 ersichtlich, liegt der Pyranosering in der stabilen ⁴C₁-Sesselkonformation vor, der Chelatsechsering nimmt eine ^{c5}E-Halbsesselkonformation ein. Die nicht veresterten Hydroxygruppen an C1 und C3 dienen als Donoren für ein dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungssystem im Kristall, wobei unter anderem ein zyklisches Motiv mit der Sequenz O1–H···O3–H···O5–C1–O1–H···O3–H···O5–C1 auftritt, welches anhand des Deskriptors R₄⁴(12) beschrieben werden kann. Ein Ausschnitt des Wasserstoffbrückenbindungssystems ist in Abbildung 2.2.13 dargestellt. Neben den klassischen Wasserstoffbrückenbindungen lassen sich auch eine nichtklassische Wasserstoffbrückenbindung und zwei C–H··· π -Wechselwirkungen formulieren. Abstände und Winkel der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 2.2.9 zusammengefasst. Eine vollständige Analyse des unären und binären Graphensatzes befindet sich im Anhang (Kapitel 6.4).

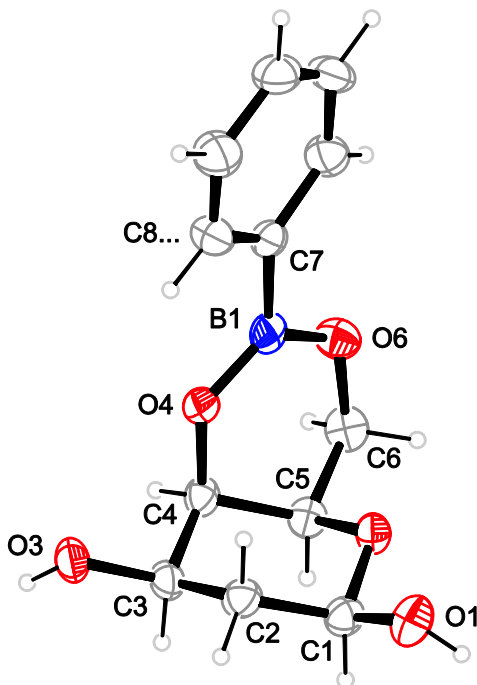


Abbildung 2.2.13: ORTEP-Darstellung von $\text{PhB}(\beta\text{-D-lyx-dHexpH}_2\text{-O}^{4,6})$ in Kristallen von **11**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B1–O4 1.346(6), B1–O6 1.384(6); O4–B1–O6 123.6(4); O3–C3–C4–O4 56.3(5), C6–O6–B1–O4 –5.5(6). Faltungsparameter Pyranosering: O5–C1–...: $Q = 0.564(5)$ Å, $\theta = 0.0(5)^\circ$.

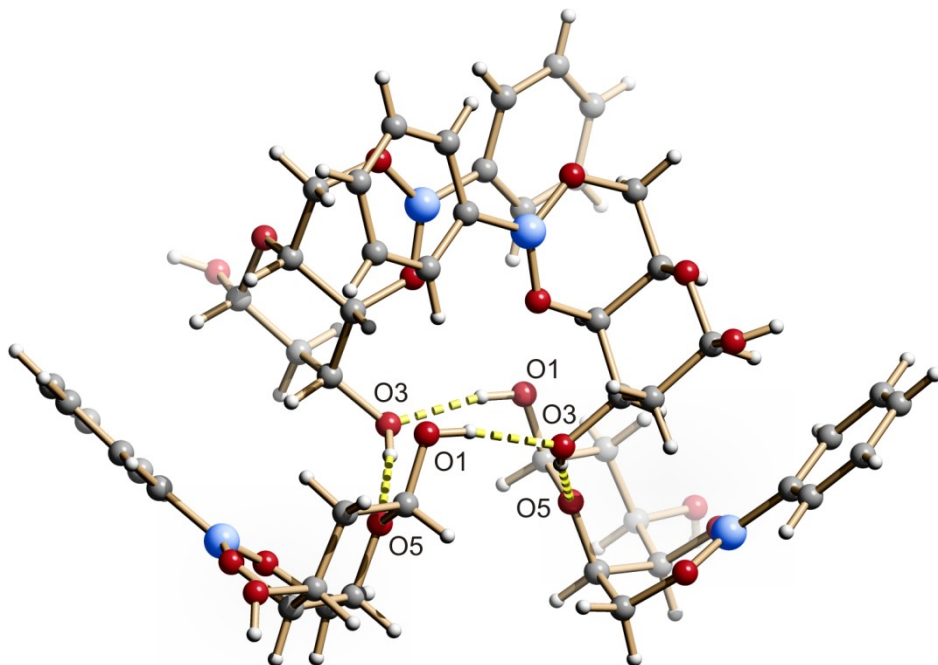


Abbildung 2.2.14: SCHAKAL-Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **11**. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Bor (blau), Sauerstoff (rot).

Tabelle 2.2.9: Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen und C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen in **11**. Cg2: Zentroid des Phenylrings C7–C8...C12.

D	H	A	D–H	H \cdots A	D \cdots A	D–H \cdots A
O1	H81	O3 ⁱ	0.84	1.89	2.720(2)	168
O3	H83	O5 ⁱⁱ	0.84	1.90	2.7357(19)	172
C8	H8	O1	0.95	2.57	3.457(6)	156
C1	H1	Cg2 ⁱⁱⁱ	1.00	2.94	3.886(5)	159
C6	H62	Cg2	0.99	2.82	3.751(5)	156

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-y+0.5, x-0.5, z+0.25$; ⁱⁱ $-x+1.5, y-0.5, -z+0.25$;

ⁱⁱⁱ $y+0.5, -x+0.5, z-0.25$; $y+1, x-1, -z$.

2 Ergebnisse

Bei einer Umsetzung von zwei Äquivalenten Phenylboronsäure mit 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose lassen sich im ^{13}C -NMR-Spektrum einer Toluol-Lösung eine Haupt- und zwei Nebenspezies beobachten. Das ^{13}C -Signal der Hauptspezies liegt mit einer chemischen Verschiebung von 197.4 ppm im typischen Bereich für Aldehydkohlenstoffatome und lässt daher auf einen offenkettigen Diester der 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose schließen. Dabei sind prinzipiell zwei unterschiedliche Isomere denkbar: Zum einen ein $O^{3,5}:O^{4,6}$ -Diester mit einem 1,3-Diolat-Bindungsmodus unter Ausbildung zweier ineinandergeschachtelter Chelatsechsringe, zum anderen ein $O^{3,4}:O^{5,6}$ -Diester mit einem 1,2-Diolat-Bindungsmodus unter Ausbildung zweier Chelatfünfringe (Abbildung 2.2.15). Eine auf der Karplus-Beziehung basierende Analyse der $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten für die Wasserstoffatome des starren Chelatgerüsts (C3 bis C6) bestätigt das $O^{3,5}:O^{4,6}$ -Isomer. Experimentell beobachtete und berechnete Kopplungskonstanten sind in Tabelle 2.2.10 zusammengefasst. Das Ergebnis der Karplus-Analyse wird zusätzlich durch DFT-Rechnungen unterstützt. Sowohl in der Gasphase auf B3LYP/6-31+G(2d,p)-Niveau, als auch in Toluol-Lösung auf PBE1PBE/6-311++G(2d,p)-Niveau wird $(\text{PhB})_2(\text{D-lyx-dHexaH}_4\text{-}O^{3,5}:O^{4,6})$ um 13.7 kJ mol^{-1} bzw. 14.9 kJ mol^{-1} stabiler berechnet, als das $O^{3,4}:O^{5,6}$ -Isomer (Abbildung 2.2.15).

Tabelle 2.2.10: Beobachtete (Toluol-d8) und berechnete $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) des offenkettigen Diesters von Phenylboronsäure und 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose.^a

$^3J_{\text{H,H}}$	3,4	4,5	5,6a	5,6b
exp.	2.2	2.2	2.2	2.8
opt. (α - $O^{3,5}:O^{4,6}$)	1.3	1.7	1.3	2.1
	-75	-51	-71	48
opt. (α - $O^{3,4}:O^{5,6}$)	7.3	0.6	8.6	7.0
	-19	-64	7	130

^a Die berechneten Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] H–C–C–H-Torsionswinkel aus optimierten Strukturen sind in grau dargestellt.

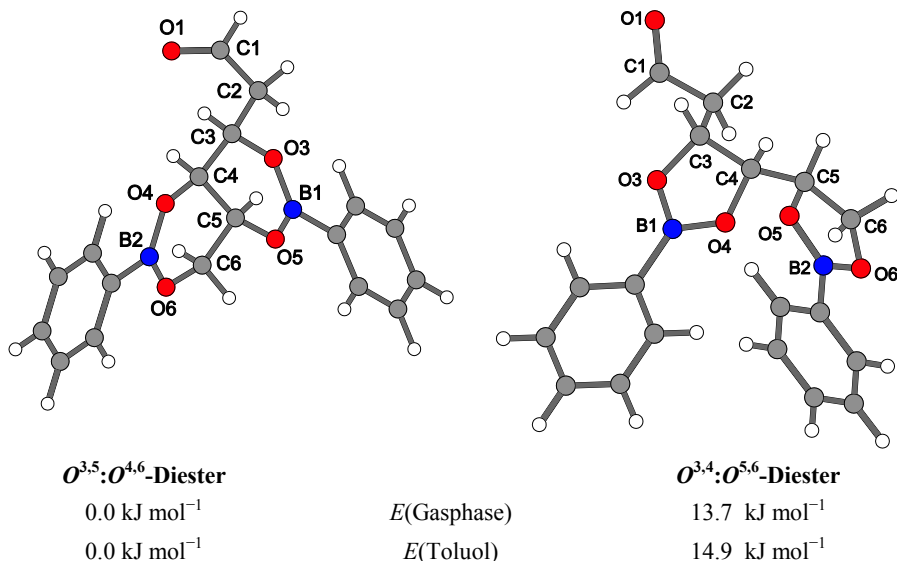


Abbildung 2.2.15: Die DFT-optimierten Strukturen von $(\text{PhB})_2(\text{D-lyx-dHexaH-}_4\text{-O}^{3,5}:O^{4,6})$ (links) und $(\text{PhB})_2(\text{D-lyx-dHexaH-}_4\text{-O}^{3,4}:O^{5,6})$ (rechts). Strukturoptimierung, $E(\text{Gasphase})$: B3LYP/6-31+G(2d,p); $E(\text{Toluol})$: PBE1PBE/6-311++G(2d,p). Das Lösungsmittel wird durch PCM berücksichtigt. Die relativen Energiewerte sind bezogen auf das stabilste Isomer.

Weiterhin lassen sich die berechneten chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale nur für den $O^{3,5}:O^{4,6}$ -Diester sinnvoll mit den experimentell erhaltenen Werten vergleichen, wie aus den Daten in Tabelle 2.2.11 hervorgeht. Zwar ist die durchschnittliche Abweichung mit 2.1 ppm vergleichsweise hoch, dieser Wert kommt allerdings aufgrund der großen Abweichung von 8.4 ppm für das Aldehydkohlenstoffatom C1 zustande.

Bei einer der beobachteten Nebenspezies handelt es sich um den Diester der β -Furanose, welche über eine 1,3-Dioleinheit an O1/O3 und eine 1,2-Dioleinheit an O5/O6 zu $(\text{PhB})_2(\beta\text{-D-lyx-dHexfH-}_4\text{-O}^{1,3}:O^{5,6})$ verestert ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Kohlenstoffatom C2 im Chelatsechsring gegenüber der freien β -Furanose deutlich ins Hochfeldverschoben. Der Chelatfünfring über die 1,2-Dioleinheit an O5/O6 führt zu einer Tieffeldverschiebung von 5.7 und 4.5 ppm

2 Ergebnisse

für C5 und C6. Die Analyse der $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten legt eine E_{C2} -Konformation des Furanoserings nahe (Tabelle 2.2.12).

Tabelle 2.2.11: Beobachtete (δ_{exp}) und berechnete (δ_{calc}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Phenylboronsäureester von 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose einer 2:1 Umsetzung in Toluol- d_8 .^a

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
<i>a-O</i>^{3,5};<i>O</i>^{4,6} ^b	δ_{exp}	197.4	47.6	69.9	68.9	64.1	65.2
	$\delta_{\text{calc}}(O^{3,5};O^{4,6})$	205.9	49.3	70.3	67.6	64.1	65.9
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	−8.5	−1.7	−0.4	1.3	0.0	−0.7
	$\delta_{\text{calc}}(O^{3,4};O^{5,6})$	210.2	47.0	77.6	80.6	77.2	68.1
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	−12.8	0.6	−7.7	−11.7	−13.1	−2.9
<i>βf-O</i>^{1,3};<i>O</i>^{5,6}	δ_{exp}	97.5	38.4	73.9	88.1	76.2	67.5
	$\Delta\delta$	0.1	−4.8	3.8	4.7	5.7	4.5
	δ_{calc}	98.7	37.1	75.4	88.0	78.1	67.2
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	−1.2	1.3	−1.5	0.1	−1.9	0.3

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$; entspricht dem CIS. $\Delta\delta_{\text{calc}} = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc}}$. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. ^b Wegen fehlender Referenzwerte können keine CIS-Werte angegeben werden.

Tabelle 2.2.12: Beobachtete (Toluol- d_8) und berechnete $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von $(\text{PhB})_2(\beta\text{-D-lyx-dHex/H-}_4\text{-O}^{1,3};\text{O}^{5,6})$.^a

	$^3J_{\text{H,H}}$	1,2a	1,2b	2a,3	2b,3	3,4	4,5	5,6a	5,6b	Konformation
<i>βf-O</i>^{1,3};<i>O</i>^{5,6}	exp.	<1	3.0	<1	2.8	<1	1.9	–	–	E_{C2}
	opt.	1.1	3.6	1.8	2.8	1.0	1.2	8.5	7.6	E_{C2}
		75	−51	−73	52	92	−56	10	134	

^a Die berechneten Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] H–C–C–H-Torsionswinkel aus optimierten Strukturen sind in grau dargestellt.

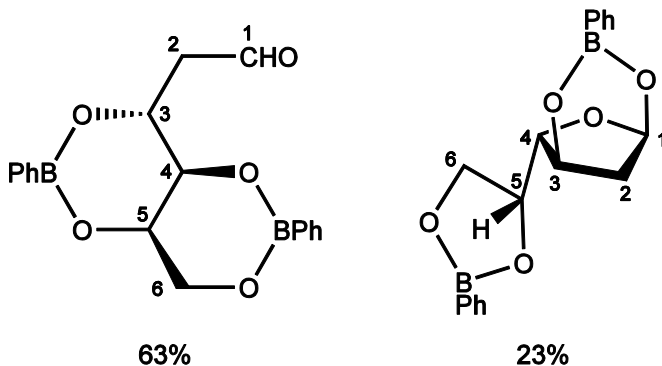


Abbildung 2.2.16: Beobachtete Phenylboronsäureester von 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose in Toluol: $(\text{PhB})_2(\text{D-lyx-dHexaH}_{-4}\text{-O}^{3,5}:\text{O}^{4,6})$ (links) und $(\text{PhB})_2(\beta\text{-D-lyx-dHexH}_{-4}\text{-O}^{1,3}:\text{O}^{5,6})$ (rechts). Der Anteil der jeweiligen Lösungsspezies ist auf ein molares Verhältnis von 2:1 bezogen.

2.2.2.5 Methyl-2-deoxy- α -D-*arabino*-hexopyranosid

Analog zum *lyxo*-Isomer reagiert Methyl-2-deoxy- α -D-*arabino*-hexopyranosid mit Phenylboronsäure unter $\text{O}^{4,6}$ -Veresterung zu $\text{PhB}(\text{Me-}\alpha\text{-D-ara-dHexpH}_{-2}\text{-O}^{4,6})$. Im ^{13}C -NMR-Spektrum einer DMSO-Lösung lässt sich auch hier die Bildung des Chelatsechsrings anhand des CIS-Musters mit Tieffeld-Hochfeld-Tieffeld-Verschiebung für C4, C5, C6 nachweisen (Tabelle 2.2.13). DFT-Berechnungen der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen für den $\text{O}^{4,6}$ -Ester stimmen gut mit den experimentell beobachteten Werten überein. Wie aus Tabelle 2.2.13 ersichtlich ist, liegt die Abweichung im Durchschnitt bei 1.3 ppm, die größte Abweichung von 3.8 ppm wird für das Kohlenstoffatom C2 erhalten. Abbildung 2.2.17 veranschaulicht das Bindungsmuster des gefundenen Phenylboronsäureesters.

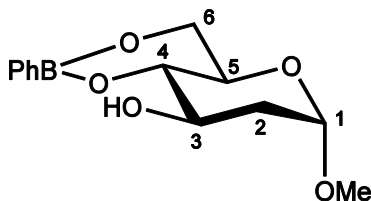


Abbildung 2.2.17: Beobachteter Phenylboronsäureester von Methyl-2-deoxy- α -D-arabinoxose in DMSO: PhB(Me- α -D-*ara*-dHexpH₂-O^{4,6}).

Tabelle 2.2.13: Beobachtete (δ_{exp}) und berechnete (δ_{calc}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) von PhB(Me- α -D-*ara*-dHexpH₂-O^{4,6}) in DMSO-d₆.^a

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe
<i>ap</i>-O^{4,6}	δ_{exp}	98.5	38.1	66.2	77.0	64.6	63.8	54.3
	$\Delta\delta$	0.8	0.2	-1.9	5.3	-8.5	2.7	0.5
	δ_{calc}	98.9	34.3	66.5	76.7	62.5	63.1	
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	0.4	3.8	0.3	0.3	2.1	0.7	

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$ entspricht dem CIS. $\Delta\delta_{\text{calc}} = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc}}$. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an veresterte Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben.

Die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen können mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. PhB(Me- α -D-*ara*-dHexpH₂-O^{4,6}) (**12**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Der Pyranosering nimmt eine leicht verzerrte $^4\text{C}_1$ -Sesselkonformation ein, der Chelatering liegt in einer $\text{E}_{\text{C}5}$ -Halbsesselkonformation vor. Im Kristall bilden die unveresterten Hydroxygruppen der Kohlenstoffatome C3 intermolekulare Wasserstoffbrückenketten der Sequenz O3–H \cdots O3 entlang [0 1 0]. Das Motiv kann anhand des Deskriptors C(2) beschrieben werden. Ein Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückenbindungssystem ist in Abbildung 2.2.19 gezeigt. Neben der klassischen Wasserstoffbrückenbindung, lässt sich auch eine nichtklassische intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung C9–H9 \cdots O4 formulieren. Die Abstände und Winkel der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 2.2.14 zusammengefasst.

2 Ergebnisse

Der Schwerpunktabstand zwischen den parallel verschobenen Phenylgruppen, die sich durch zweifache Verschiebung entlang der 2₁-Achse ineinander überführen lassen, beträgt knapp 4.7 Å, der kürzeste intermolekulare Kontakt von 3.6 Å wird für die Ringatome C8 und C10 bzw. C13 und C11 beobachtet. Die π - π -Wechselwirkungen sind damit etwas stärker ausgeprägt als in den vorangegangenen Beispielen.

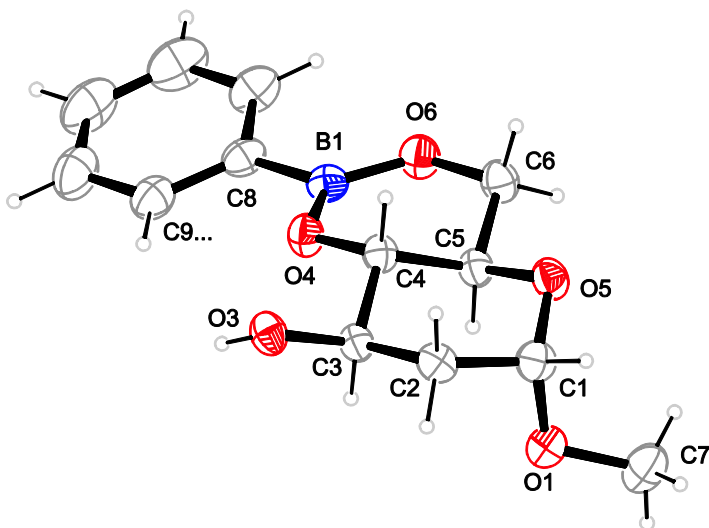


Abbildung 2.2.18: ORTEP-Darstellung von $\text{PhB}(\text{Me}-\alpha\text{-D-ara-dHexpH}_2\text{-O}^{4,6})$ in **12**. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B1–O4 1.363(4), B1–O6 1.372(4); O4–B1–O6 122.7(3); C7–O1–C1–O5 73.7(3), O3–C3–C4–O4 –61.2(3), C6–O6–B1–O4 –1.0(5). Faltungswinkel Pyranose-ring: O5–C1–...: $Q = 0.567(3)$ Å, $\theta = 9.9(3)^\circ$.

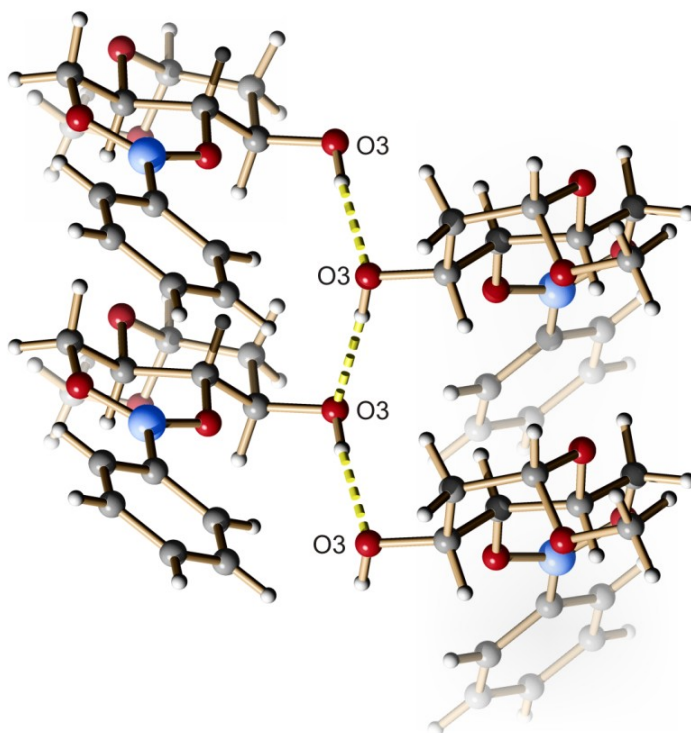


Abbildung 2.2.19: SCHAKAL-Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **12**. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Bor (blau), Sauerstoff (rot).

Tabelle 2.2.14: Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von $\text{PhB(Me-}\alpha\text{-D-ara-dHexpH}_2\text{-O}^{4,6})$.

D	H	A	D–H	H \cdots A	D \cdots A	D–H \cdots A
O3	H83	O3 ⁱ	0.84	1.96	2.799(3)	174
C9	H9	O4	0.95	2.56	2.896(3)	101

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, y+0.5, -z+1$.

2.2.2.6 2-Deoxy-D-arabino-hexose

Im ^{13}C -NMR-Spektrum einer Umsetzung von einem Äquivalent Phenylboronsäure mit 2-Deoxy-D-arabino-hexose lassen sich vier unterschiedliche Monoester beobachten. Neben den zu erwartenden $O^{4,6}$ -Estern der α - und β -Pyranose, werden auch die $O^{3,5}$ -Ester der α - und β -Furanose beobachtet. Die Identifikation der Furanoseformen wurde dabei allerdings durch die fehlenden Referenzwerte für die freien Furanoseformen und durch die ungewöhnliche Lage der $^{13}\text{C4}$ -Signale (α : 75.2 ppm, β : 77.5 ppm) erschwert. In der Regel befinden sich die $^{13}\text{C4}$ -Signale in einem Bereich von etwa 80 bis 85 ppm.^[98] Das Auffinden der Signale bei höheren Feldstärken lässt sich jedoch durch die β -Position der Kohlenstoffatome C4 im Chelatsechsring der $O^{3,5}$ -Ester erklären. Durch die Kombination von 2D-NMR-Methoden und DFT-Rechnungen konnten die ^{13}C -Signale der vier Monoester fast vollständig zugeordnet werden. Eine Zusammenfassung über die beobachteten und berechneten ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen der Monoester liefert Tabelle 2.2.15. Eine Übersicht über die beobachteten Phenylboronsäureester der 1:1 Umsetzung und ihrer Verteilung in Lösung zeigt Abbildung 2.2.20.

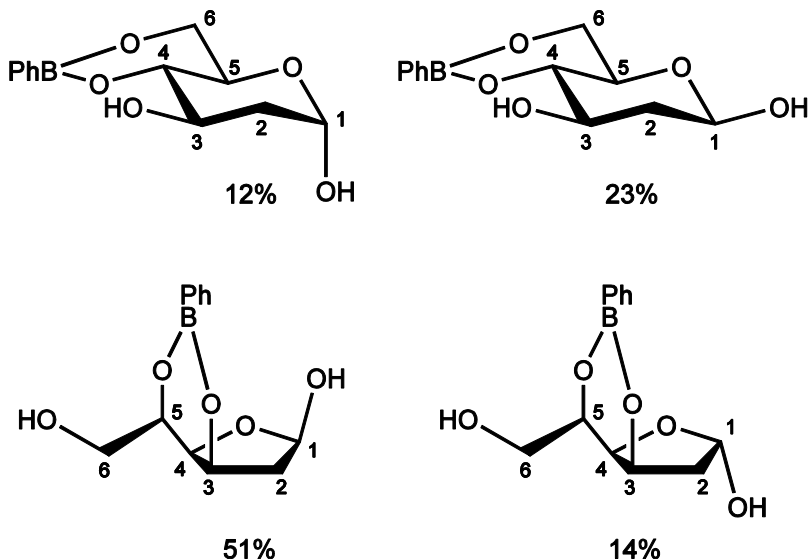


Abbildung 2.2.20: Beobachtete Phenylboronsäureester von 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose in DMSO: PhB(α -D-*ara*-dHexpH₂-O^{4,6}) (oben links), PhB(β -D-*ara*-dHexpH₂-O^{4,6}) (oben rechts), PhB(β -D-*ara*-dHexfH₂-O^{3,5}) (unten links) und PhB(α -D-*ara*-dHexfH₂-O^{3,5}) (unten rechts). Der Anteil der jeweiligen Lösungsspezies ist auf ein molares Verhältnis von 1:1 bezogen.

Bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten Phenylboronsäure mit 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose reduziert sich die Anzahl der beobachteten Boronsäureester auf zwei. Wie anhand des Aldehydsignals bei 197.5 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum (Abbildung 2.2.21) ersichtlich ist, liegt als Hauptspezies ein offenkettiger Diester vor. Wie auch für das *lyxo*-Isomer sind zwei Varianten denkbar, der O^{3,5}:O^{4,6}-Diester oder der O^{3,4}:O^{5,6}-Diester. In Abbildung 2.2.22 sind beide Isomere dargestellt. Die erhaltenen ¹H-NMR-Daten erlauben allerdings keine Konformationsanalyse anhand der ³J_{H,H}-Kopplungskonstanten. Computerchemische Rechnungen geben jedoch eindeutige Hinweise auf die Bildung des O^{3,4}:O^{5,6}-Diesters mit zwei benachbarten Chelatfünfringen über die 1,2-Diolfunktionen O3/O4 und O5/O6.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.2.15: Beobachtete (δ_{exp}) und berechnete (δ_{calc}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Phenylboronsäureester von 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose einer 1:1 Umsetzung in DMSO-d₆.^a

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
<i>ap-O</i>^{4,6}	δ_{exp}	91.5	–	65.9	77.6	64.4	64.1
	$\Delta\delta$	0.9	–	–1.9	5.4	–8.1	2.8
	δ_{calc}	93.3	37.3	67.2	76.4	63.8	63.3
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	1.8	–	1.3	1.2	0.6	0.8
<i>βp-O</i>^{4,6}	δ_{exp}	94.2	41.5	68.6	76.9	68.0	63.8
	$\Delta\delta$	0.7	0.1	–2.3	5.2	–8.9	2.4
	δ_{calc}	94.1	38.9	69.8	75.6	67.0	63.2
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	0.1	2.6	1.2	1.3	1.0	0.6
<i>af-O</i>^{3,5 b}	δ_{exp}	96.4	43.7	71.5	75.2	71.3	62.6
	δ_{calc}	96.8	42.5	72.7	76.1	71.7	63.9
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	0.4	1.2	1.2	0.9	0.4	1.3
<i>βf-O</i>^{3,5 b}	δ_{exp}	96.8	42.2	70.1	77.5	72.0	–
	δ_{calc}	98.2	40.5	71.2	79.9	73.4	64.2
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	1.4	1.7	1.1	2.4	1.4	–

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$ entspricht dem CIS. $\Delta\delta_{\text{calc}} = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc}}$. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an veresterte Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben. ^b Wegen fehlender Referenzwerte können keine CIS-Werte angegeben werden.

Wie aus Tabelle 2.2.16 hervorgeht lassen sich die berechneten chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale nur für das $O^{3,4}:O^{5,6}$ -Strukturmotiv mit den experimentellen Werten vergleichen. Die durchschnittliche Abweichung beträgt 3.0 ppm für den $O^{3,4}:O^{5,6}$ -Diester, dagegen 8.0 ppm für das $O^{3,5}:O^{4,6}$ -Isomer. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen wurde der $O^{3,5}:O^{4,6}$ -Diester sowohl in der Gasphase, als auch in Toluol-Lösung, geringfügig instabiler berechnet (Abbildung 2.2.22).

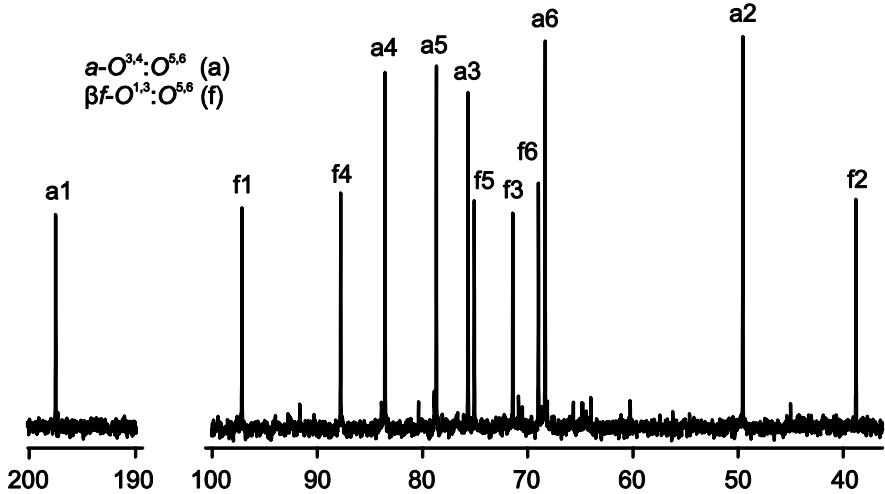


Abbildung 2.2.21: ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von Phenylboronsäure mit 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose im Verhältnis 2:1 in Toluol- d_8 .

Tabelle 2.2.16: Beobachtete (δ_{exp}) und berechnete (δ_{calc}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Phenylboronsäureester von 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose einer 2:1 Umsetzung in Toluol- d_8 .^a

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\alpha\text{-O}^{3,4}:\text{O}^{5,6}$ ^b	δ_{exp}	197.5	49.5	75.6	83.5	78.6	68.3
	$\delta_{\text{calc}}(\text{O}^{3,5}:\text{O}^{4,6})$	210.7	46.2	73.2	71.4	64.0	65.6
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-13.2	3.3	2.4	12.3	14.6	2.7
	$\delta_{\text{calc}}(\text{O}^{3,4}:\text{O}^{5,6})$	205.1	53.5	76.9	85.0	79.8	70.5
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-7.6	-4.0	-1.3	-1.5	-1.2	-2.2
$\beta\text{f-O}^{1,3}:\text{O}^{5,6}$ ^b	δ_{exp}	97.1	38.7	71.4	87.7	75.0	68.9
	δ_{calc}	98.3	38.1	72.5	89.4	75.2	69.3
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-1.2	0.6	-1.7	-1.7	-0.2	-0.4

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$; entspricht dem CIS. $\Delta\delta_{\text{calc}} = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc}}$. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. ^b Wegen fehlender Referenzwerte können keine CIS-Werte angegeben werden.

2 Ergebnisse

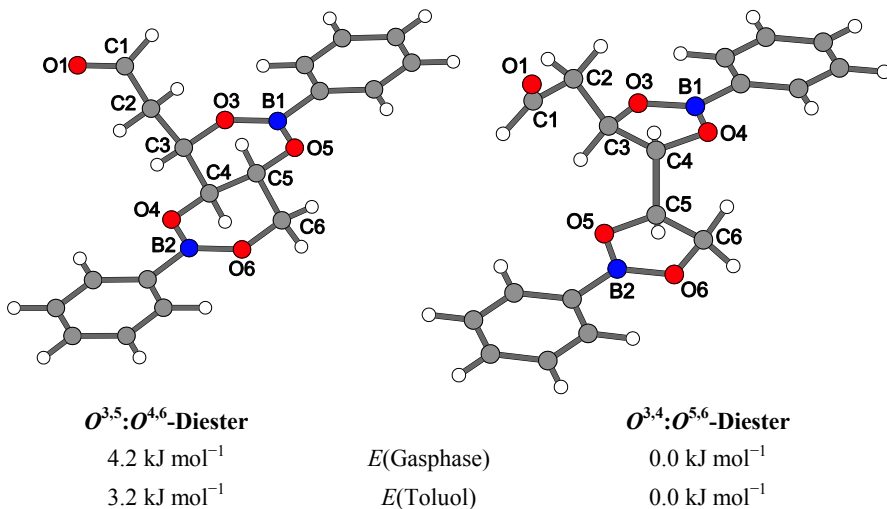


Abbildung 2.2.22: Die DFT-optimierten Strukturen von $(\text{PhB})_2(\text{D-ara-dHexaH}_4\text{-}O^{3,5}:O^{4,6})$ (links) und $(\text{PhB})_2(\text{D-ara-dHexaO}^{3,4}:O^{5,6})$ (rechts). Strukturoptimierung, $E(\text{Gasphase})$: B3LYP/6-31+G(2d,p); $E(\text{Toluol})$: PBE1PBE/6-311++G(2d,p). Das Lösungsmittel wird durch PCM berücksichtigt. Die relativen Energiewerte sind bezogen auf das stabilste Isomer.

Bei der Nebenspezies handelt es sich um den $O^{1,3}:O^{5,6}$ -Diester der β -Furanose. Eine Analyse der $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten legt eine $E_{\text{C}2}$ -Konformation des Furanoserings nahe (Tabelle 2.2.17). Abbildung 2.2.23 liefert abschließend eine Übersicht über die Phenylboronsäureester und ihrer Verteilung in einer 2:1-Umsetzung in Toluol.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.2.17: Beobachtete (Toluol-d8) und berechnete $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von $(\text{PhB})_2(\beta\text{-D-ara-dHexfH}_{-4}\text{-O}^{1,3}\text{:O}^{5,6})$.^a

	$^3J_{\text{H,H}}$	1,2a	1,2b	2a,3	2b,3	3,4	4,5	5,6a	5,6b	Konformation
$\beta\text{-O}^{1,3}\text{:O}^{5,6}$ exp.		<1	3.0	1.4	–	1.9	8.9	8.0	6.1	E_{C_2}
opt.		1.1	3.8	2.0	2.6	2.6	9.6	8.7	5.2	E_{C_2}
		75	–49	–71	54	–43	175	–3	120	

^a Die berechneten Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] H–C–C–H-Torsionswinkel aus optimierten Strukturen sind in grau dargestellt.

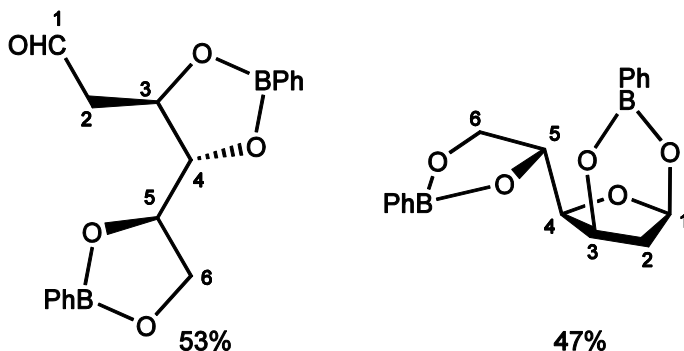


Abbildung 2.2.23: Beobachtete Phenylboronsäureester von 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose in Toluol: $(\text{PhB})_2(\text{D-ara-dHexaH}_{-4}\text{-O}^{3,4}\text{:O}^{5,6})$ (links) und $(\text{PhB})_2(\beta\text{-D-ara-dHexfH}_{-4}\text{-O}^{1,3}\text{:O}^{5,6})$ (rechts). Der Anteil der jeweiligen Lösungsspezies ist auf ein molares Verhältnis von 2:1 bezogen.

2.2.3 6-Deoxyzucker

2.2.3.1 Methyl- α -L-fucopyranosid

Bei der Umsetzung von Methyl- α -L-fucopyranosid mit einem Äquivalent Phenylboronsäure wird der $O^{3,4}$ -Ester als einzige Spezies in Lösung beobachtet. Die Veresterung über die Sauerstoffatome O3 und O4 lässt sich anhand der CIS-Werte von 7.3 und 5.9 ppm für die ^{13}C - und ^{13}C 4-Signale, sowie das Auffinden des H(O2) Protons belegen.

Von den Wasserstoffatomen am Pyranosering lässt sich im ^1H -NMR-Spektrum nur die Kopplung zwischen H4 und H5 (2.4 Hz) identifizieren, eine Konformationsanalyse aufgrund der Karplus-Beziehung ist daher nicht möglich. In Analogie zu den $O^{3,4}$ -Estern von Methyl-2-deoxy- β -D-*erythro*-pentopyranosid und 2-Deoxy- β -D-*erythro*-pentopyranose ist eine 2S_0 -Twistkonformation denkbar. Allerdings weisen die berechneten chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale für $\text{PhB}(\text{Me-}\alpha\text{-L-FucpH-}_2\text{-O}^{3,4})$ in 2S_0 mit 2.9 ppm eine hohe durchschnittliche Abweichung von den experimentell erhaltenen Werten auf. Wie aus Tabelle 2.2.18 hervorgeht, stimmen die berechneten chemischen Verschiebungen mit dem Experiment besser überein, wenn von einer 1C_4 -Sesselkonformation ausgegangen wird. Hier wird eine durchschnittliche Abweichung von lediglich 1.4 ppm erhalten. In Abbildung 2.2.24 ist das Ergebnis der Strukturoptimierung für den 1C_4 -Fall abgebildet. Wie darin zu erkennen ist, ist der Pyranosering entlang der Kohlenstoffatome C2, C3, C4 etwas abgeflacht, um die Bildung des Chelatfünfrings über die *cis*-1,2-Diolfunktion O3/O4 zu ermöglichen.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.2.18: Beobachtete (δ_{exp}) und berechnete (δ_{calc}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) von PhB(Me- α -L-FucpH $_2$ -O 3,4) in DMSO-d $_6$.^a

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe
<i>ap</i>-O3,4	δ_{exp}	98.5	69.3	77.0	77.5	63.6	16.1	54.9
	$\Delta\delta$	-1.8	1.2	7.3	5.9	-2.1	-0.4	0.4
	$\delta_{\text{calc}}(^2\text{S}_\text{O})$	95.1	64.7	74.8	76.0	65.1	11.8	
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	3.4	4.6	2.2	1.5	-1.5	4.3	
	$\delta_{\text{calc}}(^1\text{C}_4)$	98.7	71.0	78.6	77.3	62.4	12.6	
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-0.2	-1.7	-1.6	0.2	1.2	3.5	

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$, entspricht dem CIS. $\Delta\delta_{\text{calc}} = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc}}$. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an veresterte Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben.

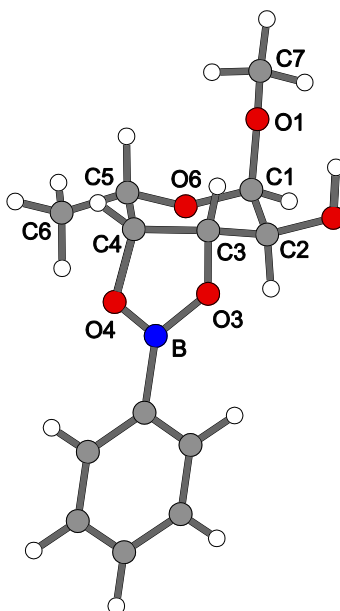


Abbildung 2.2.24: DFT-optimierte Struktur von PhB(Me- α -L-FucpH $_2$ -O 3,4).

2.2.3.2 L-Fucose

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von L-Fucose mit einer äquimolaren Menge an Phenylboronsäure zeigt ein Gemisch mehrerer Spezies. Neben Signalen der freien α - und β -L-Fucopyranose lassen sich mindestens vier weitere Signalsätze beobachten. Aufgrund der Vielzahl an unterschiedlichen Spezies ist eine genaue Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale nicht möglich. Lediglich eine der beiden Hauptspezies kann dem αp - $O^{1,2}:O^{3,4}$ -Diester zugeordnet werden. Dieser wird bei Zugabe eines zweiten Äquivalents Phenylboronsäure als einziges Produkt beobachtet. Die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 2.2.19 aufgeführt. Wie aus der Analyse der $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten aus Tabelle 2.2.20 hervorgeht, nimmt der Pyranosering durch die Veresterung über die 1,2-Diolfunktionen O1/O2 und O3/O4 eine 2S_0 -Konformation mit leichter Verzerrung in Richtung $^{2,5}B$ ein. Unterstützt wird dieses Ergebnis durch die gute Übereinstimmung der berechneten chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale für $(\text{PhB})_2(\alpha\text{-L-FucpH}_{-4}\text{-}O^{1,2}:O^{3,4})$ in der Twistkonformation (Tabelle 2.2.19).

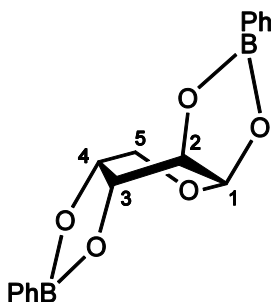


Abbildung 2.2.25: Beobachteter Phenylboronsäureester von L-Fucose in DMSO: $(\text{PhB})_2(\alpha\text{-L-FucpH}_{-4}\text{-}O^{1,2}:O^{3,4})$.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.2.19: Beobachtete (δ_{exp}) und berechnete (δ_{calc}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) von $(\text{PhB})_2(\alpha\text{-L-FucpH}_{-4}\text{-O}^{1,2};\text{O}^{3,4})$ in DMSO- d_6 .^a

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
<i>ap-O</i>^{1,2};<i>O</i>^{3,4}	δ_{exp}	97.2	71.7	73.0	74.5	63.4	15.4
	$\Delta\delta$	4.6	3.2	3.5	2.7	-1.7	1.2
	δ_{calc}	97.8	71.6	73.3	74.4	62.9	11.8
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-0.6	0.1	-0.3	0.1	0.5	3.6

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$ entspricht dem CIS. $\Delta\delta_{\text{calc}} = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc}}$. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an veresterte Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben.

Tabelle 2.2.20: Beobachtete (DMSO- d_6) und berechnete $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von $(\text{PhB})_2(\alpha\text{-L-FucpH}_{-4}\text{-O}^{1,2};\text{O}^{3,4})$.^a

	$^3J_{\text{H,H}}$	1,2	2,3	3,4	4,5	5,6	Konformation
<i>ap-O</i>^{1,2};<i>O</i>^{3,4}	exp.	6.1	1.9	8.5	1.9	6.3	2S_0
	opt.	6.1	2.1	7.9	1.9		2S_0
		14	76	7	49		

^a Die berechneten Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] H–C–C–H-Torsionswinkel aus optimierten Strukturen sind in grau dargestellt.

2.2.3.3 Methyl- α -L-rhamnopyranosid

Methyl- α -L-rhamnopyranosid reagiert mit Phenylboronsäure zum $\text{O}^{2,3}$ -Ester $\text{PhB}(\text{Me-}\alpha\text{-L-RhapH}_{-2}\text{-O}^{2,3})$ (Abbildung 2.2.26). Die Veresterung der *cis*-1,2-Diolfunktion O2/O3 lässt sich anhand der CIS-Werte von 8.1 und 8.7 ppm für die Signale der Kohlenstoffatome C2 und C3 (Tabelle 2.2.21), sowie dem Auffinden des H(O4) Protons eindeutig belegen.

Eine Analyse der $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten lässt auf eine $^1\text{C}_4$ -Sesselkonformation des Pyranoserings schließen (Tabelle 2.2.22). Die Strukturoptimierung für den $\text{O}^{2,3}$ -Ester führt zu einer Abflachung des Sechsrings entlang der Kohlenstoffatome C1, C2 und C3, um die Bildung des Chelatfünfrings über die Sauerstoffatome O2 und O3 zu ermöglichen.

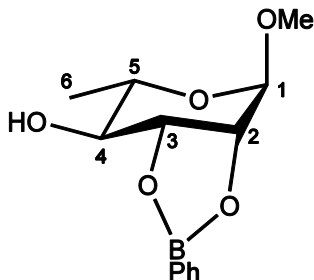


Abbildung 2.2.26: Beobachteter Phenylboronsäureester von Methyl- α -L-rhamnopyranosid in DMSO: PhB(Me- α -L-RhapH₂-O^{2,3}).

Tabelle 2.2.21: Beobachtete (δ_{exp}) und berechnete (δ_{calc}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) von PhB(Me- α -L-RhapH₂-O^{2,3}) in DMSO-d₆.^a

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe
<i>ap</i> -O ^{2,3}	δ_{exp}	98.3	78.5	79.5	75.3	65.0	17.6	54.2
	$\Delta\delta$	-2.8	8.1	8.7	3.4	-3.3	-0.3	0.2
	δ_{calc}	98.9	77.9	80.1	75.1	62.9	13.5	
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-0.6	0.6	-0.6	0.2	2.1	4.1	

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$; entspricht dem CIS. $\Delta\delta_{\text{calc}} = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc}}$. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an veresterte Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben.

Tabelle 2.2.22: Beobachtete (DMSO-d₆) und berechnete $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von PhB(Me- α -L-RhapH₂-O^{2,3}).^a

	$^3J_{\text{H,H}}$	1,2	2,3	3,4	4,5	5,6	Konformation
<i>ap</i> -O ^{2,3}	exp.	<1	7.5	–	9.8	6.2	$^1\text{C}_4$
	opt.	1.1	6.6	7.3	8.4		$^1\text{C}_4$
		87	27	-159	-177		

^a Die berechneten Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] H–C–C–H-Torsionswinkel aus optimierten Strukturen sind in grau dargestellt.

2.2.3.4 L-Rhamnose

Bei der Umsetzung von L-Rhamnose mit Phenylboronsäure in einem molaren Verhältnis von 1:2 beobachtet man im ^{13}C -NMR-Spektrum einer DMSO-Lösung drei Spezies (Abbildung 2.2.27). Bei den beiden Hauptprodukten handelt es sich um $(\text{PhB})_2(\beta\text{-L-RhapH}_{-4}\text{-O}^{1,2}\text{:O}^{3,5})$ und $\text{PhB}(\alpha\text{-L-RhapH}_{-2}\text{-O}^{2,3})$.

Der Anteil der Furanoseformen von L-Rhamnose in Lösung ist nicht ausreichend um ihre Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum zu beobachten. Die Bindungsmuster konnten daher nicht über charakteristische CIS-Werte identifiziert werden, sondern wurden anhand der unterstützenden DFT-Rechnungen bestimmt. Wie aus Tabelle 2.2.23 hervorgeht, stimmen die berechneten ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen für den $\beta\text{-O}^{1,2}\text{:O}^{3,5}$ -Diester und den $\alpha\text{-O}^{2,3}$ -Ester gut mit den aus dem Experiment erhaltenen Werten überein. Beide Bindungsmuster wurden zudem von Reichvilser mit D-Lyxose als $(\text{NO}_2\text{PhB})_2(\beta\text{-D-LyxH}_{-4}\text{-O}^{1,2}\text{:O}^{3,5})$ bzw. $\text{PhB}(\alpha\text{-D-LyxH}_{-2}\text{-O}^{2,3})$ strukturell charakterisiert.^[76] Dabei wurde für den $\text{O}^{1,2}\text{:O}^{3,5}$ -Diester eine $^3T_{\text{C}4}$ -Konformation des Furanoserings und eine 4E -Konformation für den Chelatsechsring über O3/O5 gefunden. Der Furanosering des $\text{O}^{2,3}$ -Monoesters nimmt eine 0E -Konformation ein.

$^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten konnten für die Ester der L-Rhamnose nur für den $\text{O}^{1,2}\text{:O}^{3,5}$ -Diester der β -Furanose bestimmt werden. Wie aus Tabelle 2.2.24 hervorgeht weichen diese etwas von den berechneten Kopplungskonstanten der in $^4T_{\text{C}3}$ -Konformation optimierten Struktur ab. Es ist anzunehmen, dass der Furanosering in Lösung, trotz der Veresterung über O1/O2 und O3/O5, recht flexibel bleibt. Eine abschließende Aussage über die Konformation lässt sich daher nicht treffen.

Als Nebenprodukt beobachtet man im ^{13}C -NMR-Spektrum den $\alpha\text{-O}^{2,3}$ -Ester. Dieser konnte durch den Vergleich der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen mit $\text{PhB}(\text{Me-}\alpha\text{-L-RhapH}_{-2}\text{-O}^{2,3})$ identifiziert werden. Wie aus Tabelle 2.2.21 und Tabelle 2.2.23 hervorgeht stimmen die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale für die Kohlenstoffatome C2 bis C6 weitestgehend überein. Gestützt wird das Ergebnis durch die berechneten chemischen Verschiebungen für $\text{PhB}(\alpha\text{-L-RhapH}_{-2}\text{-O}^{2,3})$, welche ebenfalls in Tabelle 2.2.23 zu finden sind.

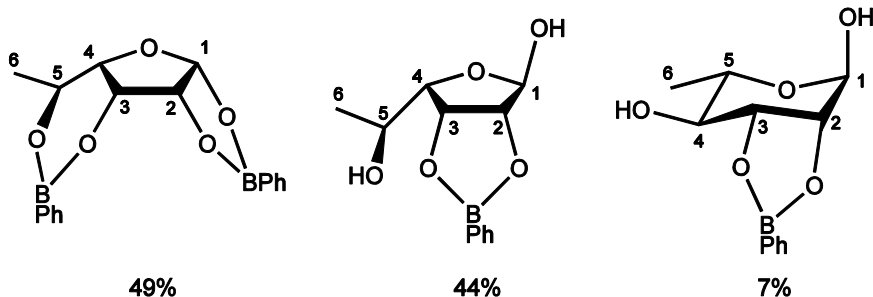


Abbildung 2.2.27: Beobachtete Phenylboronsäureester von L-Rhamnose in DMSO: $(\text{PhB})_2(\beta\text{-L-Rha}/\text{H}_4\text{-O}^{1,2}:\text{O}^{3,5})$ (links), $\text{PhB}(\alpha\text{-L-Rha}/\text{H}_2\text{-O}^{2,3})$ (Mitte) und $\text{PhB}(\alpha\text{-L-Rhap}/\text{H}_2\text{-O}^{2,3})$ (rechts). Der Anteil der jeweiligen Lösungsspezies ist auf ein molares Verhältnis von 2:1 bezogen.

Tabelle 2.2.23: Beobachtete (δ_{exp}) und berechnete (δ_{calc}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Phenylboronsäureester von L-Rhamnose in DMSO- d_6 .^a

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
<i>βf-O</i>^{1,2:O}^{3,5}	δ_{exp}	104.8	80.0	67.6	78.3	66.7	20.3
	δ_{calc}	105.6	82.1	66.6	77.3	66.5	16.9
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-0.8	-2.1	1.0	1.0	0.2	3.4
<i>af-O</i>^{2,3}	δ_{exp}	100.7	86.2	83.4	80.7	63.3	21.4
	δ_{calc}	102.1	86.7	84.7	80.8	65.6	16.6
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-1.4	-0.5	-1.3	-0.1	-2.3	4.8
<i>ap-O</i>^{2,3}	δ_{exp}	91.5	78.7	79.4	75.5	64.7	17.7
	$\Delta\delta$	-2.6	7.1	8.9	3.0	-3.1	-0.4
	δ_{calc}	93.7	77.4	80.0	75.1	64.7	13.6
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-2.2	1.3	-0.6	0.4	1.6	4.1

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$; entspricht dem CIS. $\Delta\delta_{\text{calc}} = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc}}$. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an veresterte Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.2.24: Beobachtete (DMSO-d6) und berechnete $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von PhB(β -L-Rha/H₄-O^{1,2}:O^{3,5}).^a

	$^3J_{\text{H,H}}$	1,2	2,3	3,4	4,5	5,6	Konformation
β -O ^{1,2} :O ^{3,5}	exp.	5.0	5.0	3.0	3.0	6.6	–
	opt.	7.0	6.4	3.0	1.1		$^cT_{\text{C3}}$
		15	–28	40	78		

^a Die berechneten Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] H–C–C–H-Torsionswinkel aus optimierten Strukturen sind in grau dargestellt.

2.2.4 2,6-Dideoxyzucker

2.2.4.1 2,6-Dideoxy-D-*ribo*-hexose

Bei der Umsetzung von 2,6-Dideoxy-D-*ribo*-hexose mit Phenylboronsäure in einem molaren Verhältnis von 1:1 beobachtet man im ^{13}C -NMR-Spektrum fünf verschiedene Lösungsspezies. Als Hauptprodukt liegt der α - $O^{1,3}$ -Ester vor, als Nebenprodukte konnten die $O^{3,4}$ -Ester der α - und β -Pyranose identifiziert werden. Die Signale der beiden weiteren Nebenprodukte konnten nicht zugeordnet werden, bei einer der beiden Verbindungen handelt es sich allerdings um einen Ester des offenkettigen Aldehyds, wie sich aus dem ^{13}C -Signal bei 201.8 ppm erschließen lässt.

Die Ausbildung des Chelatsechsrings durch Veresterung über die 1,3-Diolfunktion O1/O3 in $\text{PhB}(\alpha\text{-D-rib-2,6dPenpH}_2\text{-O}^{1,3})$ ergibt nicht das bekannte Muster von Tieffeld-Hochfeld-Tieffeld-Verschiebung, welches für die oben beschriebenen $O^{4,6}$ -Ester der 2-Deoxyhexo-pyranosen beobachtet wird. Stattdessen werden CIS-Werte von -1.7, -2.7 und 1.2 ppm für C1, C2 und C3 gefunden. Diese Beobachtung stimmt jedoch mit den berechneten ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen aus Tabelle 2.2.25 überein. Durch das Auffinden des H(O4)-Protons im ^1H -NMR-Spektrum wird das $O^{1,3}$ -Bindungsmuster zusätzlich abgesichert.

Die Bildung von $\text{PhB}(\alpha\text{-D-rib-2,6dPenpH}_2\text{-O}^{3,4})$ und $\text{PhB}(\beta\text{-D-rib-2,6dPenpH}_2\text{-O}^{3,4})$ lässt sich anhand der CIS-Werte von 4.2–7.6 ppm für die Kohlenstoffatome C3 und C4 erkennen.

Die Ausbildung des Chelatfünfrings zwingt den Pyranosering α - $O^{3,4}$ -Ester aus der Sesselkonformation. Eine Analyse der $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten deutet auf eine 0S_2 -Konformation hin (Tabelle 2.2.26). Gestützt wird dieses Ergebnis durch die Berechnung der chemischen Verschiebung der ^{13}C -NMR-Signale. Für den Ester in der 0S_2 -Konformation erhält man eine durchschnittliche Abweichung von 1.2 ppm von den experimentell erhaltenen Werten (Tabelle 2.2.25). Eine ebenfalls denkbare 2S_0 -Konformation lässt sich aufgrund der beobachteten $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten, sowie großer Abweichungen von experimentell bestimmten und berechneten ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen ausschließen. Grund hierfür ist die Methylgruppe am Kohlenstoffatom C5, welche in der 2S_0 -Konformation eine pseudo-axiale Stellung einnehmen würde.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.2.25: Beobachtete (δ_{exp}) und berechnete (δ_{calc}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Phenylboronsäureester von 2,6-Dideoxy-D-*ribo*-hexose in DMSO- d_6 .^a

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
<i>ap-O</i>^{1,3}	δ_{exp}	89.0	33.1	68.6	72.3	66.0	17.6
	$\Delta\delta$	-1.7	-2.7	1.2	-0.1	2.5	-0.3
	δ_{calc}	88.7	30.9	68.2	71.7	66.5	13.9
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	0.3	2.2	0.4	0.6	-0.5	3.7
<i>ap-O</i>^{3,4}	δ_{exp}	89.4	34.5	72.9	79.4	65.1	18.9
	$\Delta\delta$	-1.3	-1.3	5.5	7.0	1.6	1.0
	$\delta_{\text{calc}} (^2S_{\text{O}})$	88.3	27.6	71.0	75.5	72.2	14.0
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	1.1	6.9	1.9	3.9	-7.1	4.9
	$\delta_{\text{calc}} (^{\text{O}}S_2)$	91.0	33.8	73.0	78.9	65.7	15.5
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-1.6	0.7	-0.1	0.5	-0.6	3.4
<i>βp-O</i>^{3,4}	δ_{exp}	91.7	35.1	74.9	77.0	71.5	18.8
	$\Delta\delta$	0.6	-4.7	7.6	4.2	2.8	0.5
	$\delta_{\text{calc}} (^2S_{\text{O}})$	88.5	28.2	71.5	76.2	72.4	17.4
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	3.2	6.9	3.4	0.8	-0.9	1.4
	$\delta_{\text{calc}} (^{\text{O}}S_2)$	91.4	30.0	71.1	78.7	68.1	15.3
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	0.3	5.1	3.8	-1.7	3.4	3.5
	$\delta_{\text{calc}} (^4C_1)$	91.8	32.7	75.5	76.1	71.6	15.0
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	-0.1	2.4	-0.6	0.9	-0.1	3.8

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$, entspricht dem CIS. $\Delta\delta_{\text{calc}} = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc}}$. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an veresterte Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben.

Für das β -konfigurierte Isomer, PhB(β -D-*rib*-2,6dPenpH₋₂-O^{3,4}), passen die experimentell ermittelten Kopplungskonstanten weder zu einer $^{\text{O}}S_2$ -, noch zu einer $^2S_{\text{O}}$ -Konformation. Auch die berechneten chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale für beide Konformationen stimmen mit den experimentell ermittelten Werten nicht überein. Wie aus den $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten in Tabelle 2.2.26 hervorgeht, scheint der Pyranosering im Fall des β -Anomers in einer leicht verzerrten 4C_1 -Konformation vorzuliegen. Mit einer durchschnittlichen Abweichung von 1.3 ppm stimmen auch die berechneten ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen am besten mit den experimentellen Daten überein und stützen so

2 Ergebnisse

die Konformationsanalyse anhand der Kopplungskonstanten. In Abbildung 2.2.28 sind die Bindungsmuster und Ringkonformationen der Phenylboronsäureester, sowie ihre Verteilung in Lösung dargestellt.

Tabelle 2.2.26: Beobachtete (DMSO-d₆) und berechnete $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) der Phenylboronsäureester von 2,6-Dideoxy-D-*ribo*-hexose.^a

	$^3J_{\text{H,H}}$	1,2a	1,2b	2a,3	2b,3	3,4	4,5	5,6	Konformation
<i>ap-O</i> ^{1,3}	exp.	1.9	1.9	1.9	4.4	2.5	9.6	6.1	4C_1
	opt.	2.3	2.6	1.5	3.9	2.8	9.3		4C_1
		61	-59	-63	58	58	-168		
<i>ap-O</i> ^{3,4}	exp.	5.5	8.3	5.8	10.4	7.7	8.2	6.1	0S_2
	opt.	7.5	0.9	4.1	1.9	7.8	0.9		2S_0
		21	-95	-44	72	10	-84		
	opt.	4.7	9.5	5.3	10.6	7.9	9.0		0S_2
		-45	-161	50	167	-7	-164		
<i>βp-O</i> ^{3,4}	exp.	–	3.0	–	3.0	6.6	8.8	6.3	4C_1
	opt.	8.2	6.2	3.1	2.6	7.7	0.9		2S_0
		150	34	-50	66	12	-85		
	opt.	2.5	2.6	7.2	9.4	9.2	9.4		0S_2
		59	-59	39	158	12	-171		
	opt.	10.2	3.4	4.5	1.3	6.1	8.7		4C_1
		172	54	-40	77	30	-160		

^a Die berechneten Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] H–C–H-Torsionswinkel aus optimierten Strukturen sind in grau dargestellt.

2 Ergebnisse

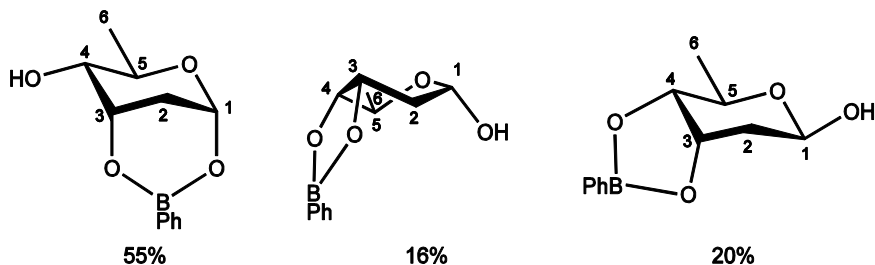


Abbildung 2.2.28: Beobachtete Phenylboronsäureester von 2,6-Dideoxy-D-ribo-hexose in DMSO: $\text{PhB}(\alpha\text{-D-rib-2,6dHexpH}_2\text{-O}^{1,3})$ (links), $\text{PhB}(\alpha\text{-D-rib-2,6dHexpH}_2\text{-O}^{3,4})$ (Mitte) und $\text{PhB}(\beta\text{-D-rib-2,6dHexpH}_2\text{-O}^{3,4})$ (rechts). Der Anteil der jeweiligen Lösungsspezies ist auf ein molares Verhältnis von 1:1 bezogen.

2.2.5 Phenylboronsäureester weiterer Kohlenhydrate

2.2.5.1 3-*O*-Methyl-D-glucose

Bei der Umsetzung von Phenylboronsäureester mit 3-*O*-Methyl-D-glucose in einem molaren Verhältnis von 1:1, beobachtet man im ^{13}C -NMR-Spektrum einer DMSO-Lösung neben Signalen der freien Aldose vier weitere Signalsätze. Diese lassen sich den $O^{4,6}$ -Estern der α - und β -Pyranose, sowie dem α - $O^{1,2}$ -Ester und α - $O^{1,2};O^{5,6}$ -Diester zuordnen. In Abbildung 2.2.29 sind die Bindungsmuster der beobachteten Ester veranschaulicht, sowie deren Verteilung in Lösung angegeben.

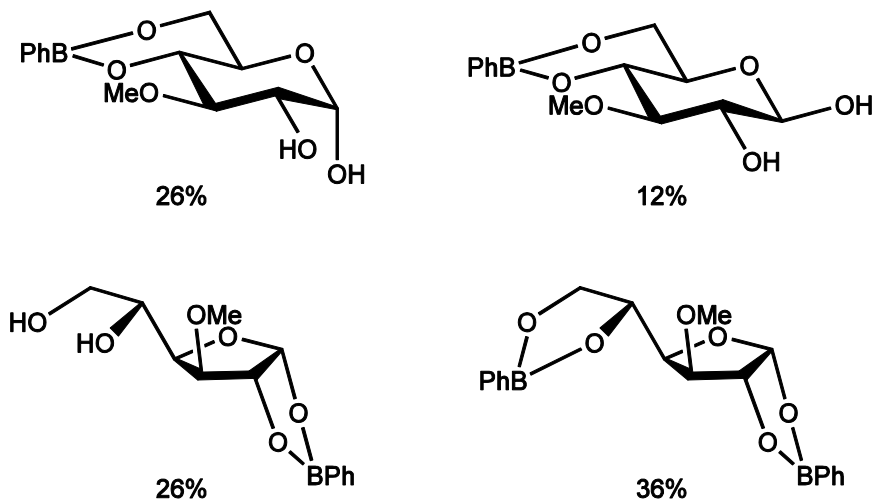


Abbildung 2.2.29: Beobachtete Phenylboronsäureester von 3-*O*-Methyl-D-glucose in DMSO: $\text{PhB}(3\text{-}O\text{-Me-}\alpha\text{-D-GlcpH}_2\text{-}O^{4,6})$ (oben links), $\text{PhB}(3\text{-}O\text{-Me-}\beta\text{-D-GlcpH}_2\text{-}O^{4,6})$ (oben rechts), $\text{PhB}(3\text{-}O\text{-Me-}\alpha\text{-D-GlcpH}_2\text{-}O^{1,2})$ (unten links) und $(\text{PhB})_2(3\text{-}O\text{-Me-}\alpha\text{-D-GlcpH}_4\text{-}O^{1,2};O^{5,6})$ (unten rechts). Der Anteil der jeweiligen Lösungsspezies ist auf ein molares Verhältnis von 1:1 bezogen.

2 Ergebnisse

Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale konnte anhand von DFT-Berechnungen weitestgehend bestätigt werden. Ausnahme ist der $\text{O}^{4,6}$ -Ester der α -Pyranose, hier stimmen Rechnung und Experiment besser überein, falls die ^{13}C -NMR-Signale für die Kohlenstoffatome C2 und C4 vertauscht werden. In der Tat liefert die Auswertung von 2D-NMR-Spektren auch keinen eindeutigen Beleg für die korrekte experimentelle Zuordnung von C2 und C4. Gestützt wird diese jedoch durch die erhaltenen CIS-Werte aus Tabelle 2.2.27. So passt der CIS-Wert von 5.8 ppm für das Kohlenstoffatom C4 deutlich besser zu den für die (ebenfalls *arabino*-konfigurierten) $\text{O}^{4,6}$ -Ester von Methyl-2-deoxy- α -D-*arabino*-hexopyranosid (5.3 ppm) und 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose (α p: 5.4 ppm, β p: 5.2 ppm) beobachteten CIS-Werte (Tabelle 2.2.13 und Tabelle 2.2.15). Die umgekehrte Zuordnung würde lediglich einen CIS-Wert von 3.6 ppm für das Kohlenstoffatom C4 bedeuten.

Löst man das Produkt einer 2:1 Umsetzung in Toluol, beobachtet man im ^{13}C -NMR-Spektrum ausschließlich den Diester der α -Furanose. Durch langsames Eindampfen einer Diethylether-Lösung des Rohprodukts wurden farblose Kristalle von $(\text{PhB})_2(3\text{-O-Me-}\alpha\text{-D-GlcF}_4\text{-O}^{1,2}\text{:O}^{5,6})$ (**13**) erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Abbildung 2.2.30 zeigt die Molekülstruktur mit den ebenen Chelatfünfringen. Die Analyse der Pseudorotationsparameter ergibt eine E_{C_4} -Konformation für den Furanosering.^[99] Da sämtliche Hydroxygruppen verestert sind, findet man im Kristall keine klassischen Wasserstoffbrückenbindungen. Es lassen sich allerdings nichtklassische $\text{C-H}\cdots\text{O}$ Wasserstoffbrückenbindungen und $\text{C-H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen formulieren. In Abbildung 2.2.31 ist ein Teil dieser Wechselwirkungen dargestellt, die einzelnen Abstände und Winkel sind in Tabelle 2.2.29 zusammengestellt.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.2.27: Beobachtete (δ_{exp}) und berechnete (δ_{calc}) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) der Phenylboronsäureester von 3-*O*-Methyl-D-glucose in DMSO- d_6 .^a

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe
<i>ap-O</i>^{4,6}	δ_{exp}	93.2	71.6	81.5	75.6	63.8	64.1	60.2
	$\Delta\delta$	0.9	−0.4	−2.0	5.8	−8.2	3.0	0.3
	δ_{calc}	93.8	74.5	80.8	72.4	63.0	63.2	
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	−0.6	−2.9	0.7	3.2	0.8	0.9	
<i>βp-O</i>^{4,6}	δ_{exp}	97.6	74.3	84.4	75.0	67.2	63.7	60.2
	$\Delta\delta$	0.7	−0.2	−2.4	5.4	−9.5	2.6	0.3
	δ_{calc}	96.9	76.9	81.3	72.5	66.7	63.0	
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	0.7	−2.6	3.1	2.5	0.5	0.7	
<i>af-O</i>^{1,2}	δ_{exp}	105.1	82.1	83.0	78.6	67.7	63.4	—
	δ_{calc}	106.2	82.6	82.4	79.0	65.8	64.8	
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	−1.1	−0.5	0.6	−0.4	1.9	−1.4	
<i>af-O</i>^{1,2;O}^{5,6}	δ_{exp}	105.3	82.3	83.6	80.3	74.4	66.9	57.3
	δ_{calc}	107.1	82.9	84.4	80.6	77.0	65.4	
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	−1.8	−0.6	−0.8	−0.3	−2.6	1.5	
<i>af-O</i>^{1,2;O}^{5,6 b}	δ_{exp}	106.0	83.6	84.5	81.4	74.4	68.6	57.6
	δ_{calc}	108.1	83.7	84.5	83.5	74.0	71.2	
	$\Delta\delta_{\text{calc}}$	−2.1	−0.1	0.0	−2.1	0.4	−2.6	

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ref}}$, entspricht dem CIS. $\Delta\delta_{\text{calc}} = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc}}$. Referenzwerte der freien Kohlenhydrate (δ_{ref}) sind im Anhang aufgelistet. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an veresterte Sauerstoffatome binden, sind fett hervorgehoben. ^b Wegen fehlender Referenzwerte können keine CIS-Werte angegeben werden. ^b In Toluol- d_8 .

2 Ergebnisse

Tabelle 2.2.28: Beobachtete (Toluol-d8) und berechnete $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) der Phenylboronsäureester von $(\text{PhB})_2(3\text{-O-Me-}\alpha\text{-D-Glc/H}_{-4}\text{-O}^{1,2};\text{O}^{5,6})$.^a

	$^3J_{\text{H,H}}$	1,2	2,3	3,4	4,5	5,6a	5,6b	Konformation
<i>af-O</i>^{1,2};O^{5,6}	exp.	4.3	<1	3.4	6.8	8.0	4.3	E_{C_4}
	opt.	6.7	0.8	3.3	9.6	9.0	8.1	E_{C_4}
		−4	−94	−38	175	13	137	
	13 ^b	6.8	0.7	3.3	1.0	8.7	2.0	E_{C_4}
		−3	−96	−38	82	3	124	

^a Die berechneten Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms MestReJ unter Verwendung der HLA-Gleichung berechnet.^[79, 80] H–C–C–H-Torsionswinkel aus optimierten Strukturen sind in grau dargestellt. ^b $(\text{PhB})_2(3\text{-O-Me-}\alpha\text{-D-Glc/H}_{-4}\text{-O}^{1,2};\text{O}^{5,6})$ in Kristallen von **13**.

Tabelle 2.2.29: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen und C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen in **13**. Cg2: Zentroid Phenylring C14–C15...C19; Cg3: Zentroid Phenylring C8–C9...C13.

D	H	A	D–H	H \cdots A	D \cdots A	D–H \cdots A
C6	H62	O4	0.99	2.35	2.800(2)	106
C7	H72	O4 ⁱ	0.98	2.58	3.200(2)	121
C6	H61	Cg3 ⁱ	0.99	2.78	3.713(2)	158
C10	H10	Cg3 ⁱⁱ	0.95	2.84	3.640(3)	142
C16	H16	Cg2 ⁱⁱⁱ	0.95	2.58	3.526(2)	171

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x+1,y,z$; ⁱⁱ $x-1.5,-y,z-0.5$; ⁱⁱⁱ $x-1,y+0.5,z-0.5$.

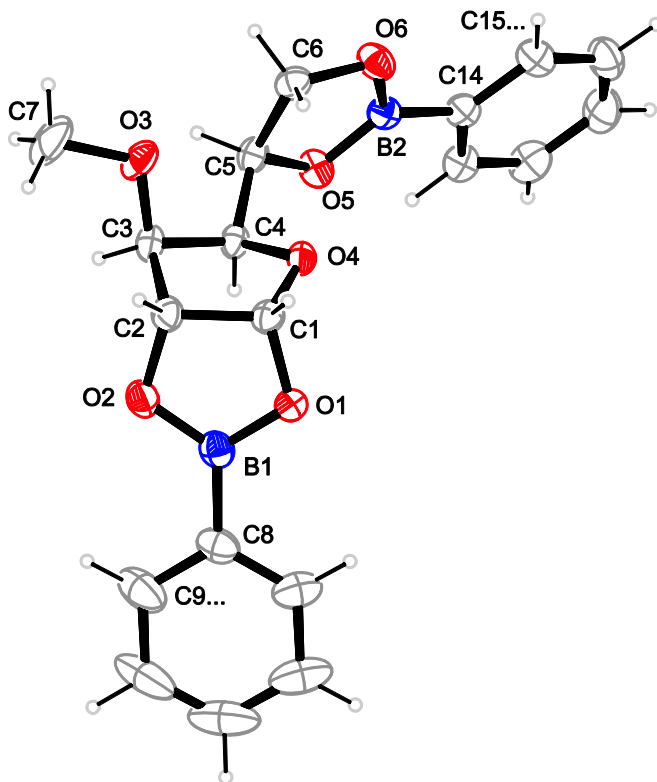


Abbildung 2.2.30: ORTEP-Darstellung von $(\text{PhB})_2(3\text{-O-Me-}\alpha\text{-D-Glc/H-4-}O^{1,2}:O^{5,6})$ in **13**. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B1–O1 1.373(3), B1–O2 1.376(3), B2–O5 1.365(2), B2–O6 1.356(2); O1–B1–O2 112.46(18), O5–B2–O6 113.45(16); O1–C1–C2–O2 $-4.61(17)$, O2–C2–C3–O3 155.85(12), O4–C4–C5–O5 82.53(16), O5–C5–C6–O6 $-0.15(16)$. Faltungsparemeter Furanosering: O4–C1–...: $Q = 0.3417(17)$ Å, $\varphi = 316.4(3)^\circ$. Pseudorotationsparameter Furanosering: $P = 49.3(2)^\circ$, $\tau = 36.7(1)$.

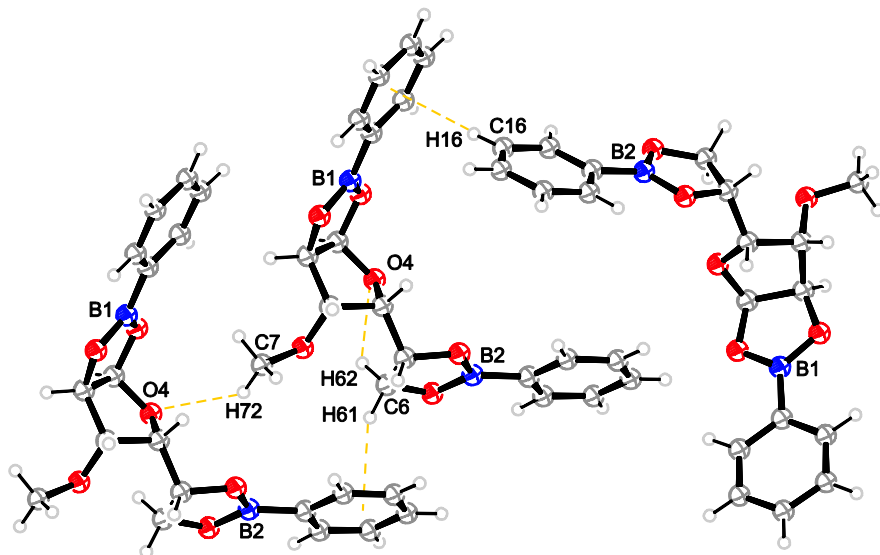


Abbildung 2.2.31: C–H···O- und C–H··· π -Wechselwirkungen in 13.

2.2.5.2 4-Chlor-4-deoxy-D-galactopyranose

Bei der Umsetzung von 4-Chlor-4-deoxy-D-galactopyranose mit Phenylboronsäure kann keine Veresterung festgestellt werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum einer DMSO-Lösung werden nur die Signalsätze der freien Phenylboronsäure sowie der freien α - und β -Pyranoseform beobachtet.

2.3 Ausgewählte Kristallstrukturen

2.3.1 Methyl-2-deoxy- β -D-*erythro*-pentopyranosid

Um bei der Synthese von Methyl-2-deoxy- β -D-*erythro*-pentopyranosid nach der säulenchromatographischen Aufreinigung noch vorhandene Anteile an Furanosiden zu verringern, wird die Substanz aus Diethylether/Methanol umkristallisiert. Man erhält zunächst Einkristalle, welche sich nach Abfiltrieren des Lösungsmittels allerdings leicht zersetzen. Dies lässt sich vermutlich auf die Ausscheidung flüchtiger Lösungsmittelmoleküle zurückführen. Die Qualität der Strukturdaten ist infolgedessen nicht optimal und die Struktur von Methyl-2-deoxy- β -D-*erythro*-pentopyranosid $\cdot \frac{1}{8}$ MeOH (**14**) weist Hohlräume auf, welche zu einem Achtel mit Methanol besetzt sind. Das Pyranosid kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2 mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, wovon eines in Abbildung 2.3.1 dargestellt ist. Wie man erkennen kann, nimmt das Methylpyranosid analog zu 2-Deoxy- β -D-*erythro*-pentose eine 1C_4 -Sesselkonformation ein.^[85]

Die Hydroxygruppen der Kohlenstoffatome C3 und C4 (Molekül 1) bzw. C9 und C10 (äquivalente Atome im Molekül 2) bilden ein Wasserstoffbrückenbindungssystem aus, in dem die kristallographisch unabhängigen Moleküle miteinander verknüpft sind. Ein Ausschnitt aus dem Netzwerk ist in Abbildung 2.3.2 dargestellt. Wie darin zu erkennen ist, bilden die Hydroxygruppen an C3 und C9 eine unendliche Kette entlang $[0\ 1\ 0]$, die Hydroxygruppen an C4 und C10 dagegen ein zyklisches Motiv um die zweizählige Drehachse aus. Die Systeme können anhand der Deskriptoren $C_2^2(4)$ bzw. $R_4^4(8)$ (binärer Graphensatz) beschrieben werden. Zusätzlich lässt sich zwischen C2–H21 und O4 eine nichtklassische Wasserstoffbrückenbindung formulieren. Eine Übersicht über die Abstände und Winkel der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen liefert Tabelle 2.3.1.

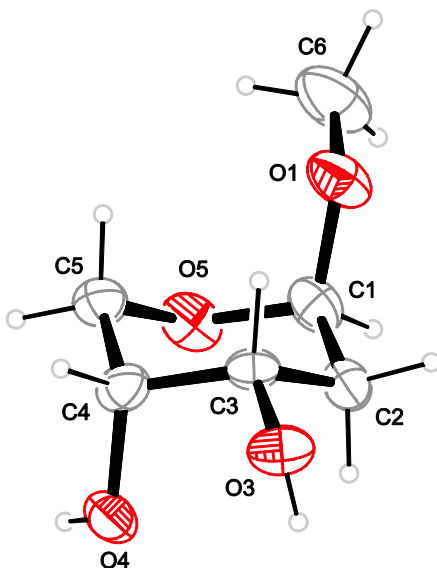


Abbildung 2.3.1: ORTEP-Darstellung eines von zwei unabhängigen Molekülen Methyl-2-deoxy- β -D-*erythro*-pentopyranosid in **14**. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Molekül 1: C1–O1 1.397(11), C1–O5 1.426(10); C1–O1–C6 114.7(7); O3–C3–C4–O4 $-54.6(6)^\circ$; Faltungsparameter Pyranosering: O5–C1–...: $Q = 0.550(8) \text{ \AA}$, $\theta = 178.8(7)^\circ$. Molekül 2: C7–O7 1.396(8), C7–O11 1.408(9); C7–O7–C12 113.8(8); O9–C9–C10–O10 $-58.5(7)^\circ$; Faltungsparameter Pyranosering: O11–C7–...: $Q = 0.543(8) \text{ \AA}$, $\theta = 176.5(8)^\circ$.

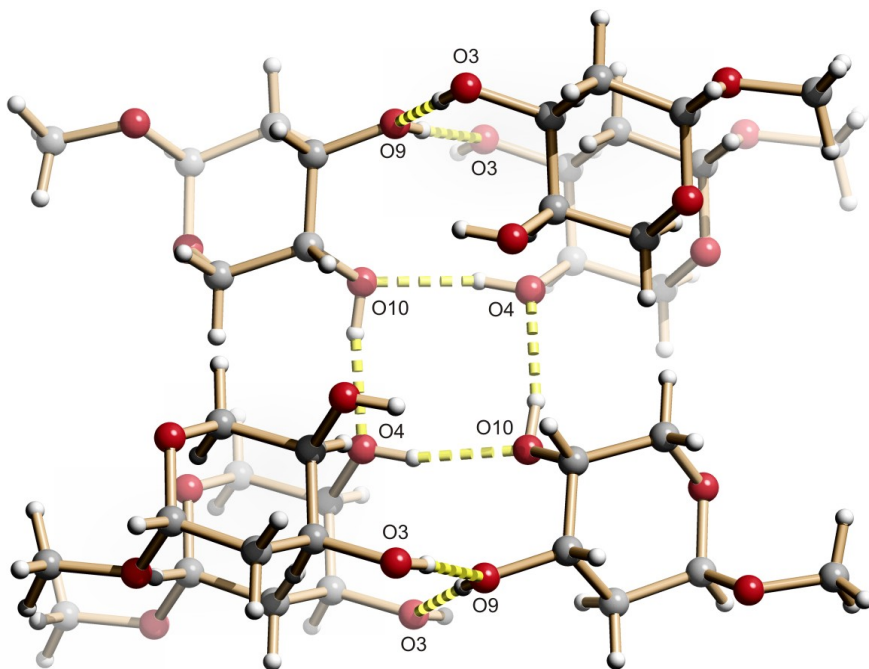


Abbildung 2.3.2: SCHAKAL-Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystem in **14**. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot).

Tabelle 2.3.1: Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in **14**.

D	H	A	D–H	H \cdots A	D \cdots A	D–H \cdots A
O3	H83	O9 ⁱ	0.84	1.92	2.757(6)	172
O4	H84	O10 ⁱⁱ	0.84	1.91	2.722(5)	164
O9	H89	O3 ⁱ	0.84	1.98	2.819(6)	177
O10	H810	O4 ⁱⁱⁱ	0.84	1.89	2.712(6)	168
C2	H21	O1 ⁱⁱ	0.99	2.41	3.325(10)	153

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x+0.5,y+0.5,-z+1$; ⁱⁱ $-x+0.5,y-0.5,-z+1$; ⁱⁱⁱ $x+0.5,y+0.5,z$.

2.3.2 Methyl-2-deoxy- α -D-*lyxo*-hexopyranosid

Methyl-2-deoxy- α -D-*lyxo*-hexopyranosid (**15**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Der Pyranosering liegt in einer 4C_1 -Sesselkonformation vor, die C6–O6 Bindung der exocyclischen Hydroxymethylgruppe nimmt in Bezug auf die C5–O5 bzw. C4–C5 Bindung eine *trans-gauche* Position ein, wie in Abbildung 2.3.3 zu erkennen ist.

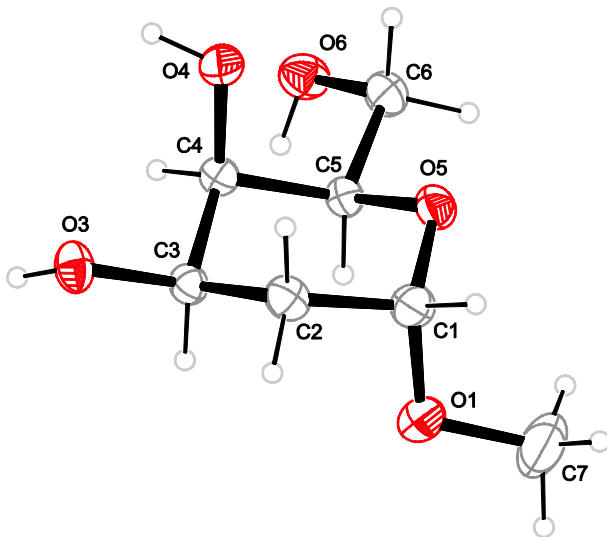


Abbildung 2.3.3: ORTEP-Darstellung von Methyl-2-deoxy- α -D-*lyxo*-hexopyranosid in **15**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1–O1 1.412(3), C1–O5 1.426(3), C3–O3 1.427(2), C4–O4 1.428(2), C6–O6 1.424(3); C1–O1–C7 113.09(18), C5–C6–O6 111.64(17); O5–C1–O1–C7 65.2(2), O3–C3–C4–O4 57.5(2), C4–C5–C6–O6 –59.6(2), O5–C5–C6–O6 178.68(16). Faltungsparameter Pyranosering: O5–C1–...: $Q = 0.570(2)$ Å, $\theta = 4.7(2)^\circ$.

Die Hydroxygruppen bilden ein intermolekulares, zweidimensionales Wasserstoffbrücken-netzwerk aus, welches sich aus zwei unendlichen Ketten entlang [0 1 0] zusammensetzt. Bei der Ersten handelt es sich um eine viergliedrige Kette der Sequenz O4–H84 \cdots O6–H86 \cdots O4 deren Glieder eine Schlaufe um die zentrale 2_1 -Drehachse bilden. Das Motiv kann anhand des Deskriptors $C_2^2(4)$ (binärer Graphensatz) beschrieben werden. Die zweite Kette des Typs C(2) (unärer

Graphensatz) setzt sich aus der Sequenz O3–H83⋯O3 zusammen. Abbildung 2.3.4 zeigt einen Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückenbindungssystem, Abstände und Winkel der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 2.3.2 zusammengefasst.

Tabelle 2.3.2: Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in **15**.

D	H	A	D–H	H⋯A	D⋯A	D–H⋯A
O3	H83	O3 ⁱ	0.84	2.01	2.7999(14)	157
O4	H84	O6 ⁱⁱ	0.84	1.93	2.747(2)	166
O6	H86	O4 ⁱⁱⁱ	0.84	2.06	2.828(2)	152

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x+2, y-0.5, -z+1$; ⁱⁱ $-x+1, y+0.5, -z+1$; ⁱⁱⁱ $x, y-1, z$.

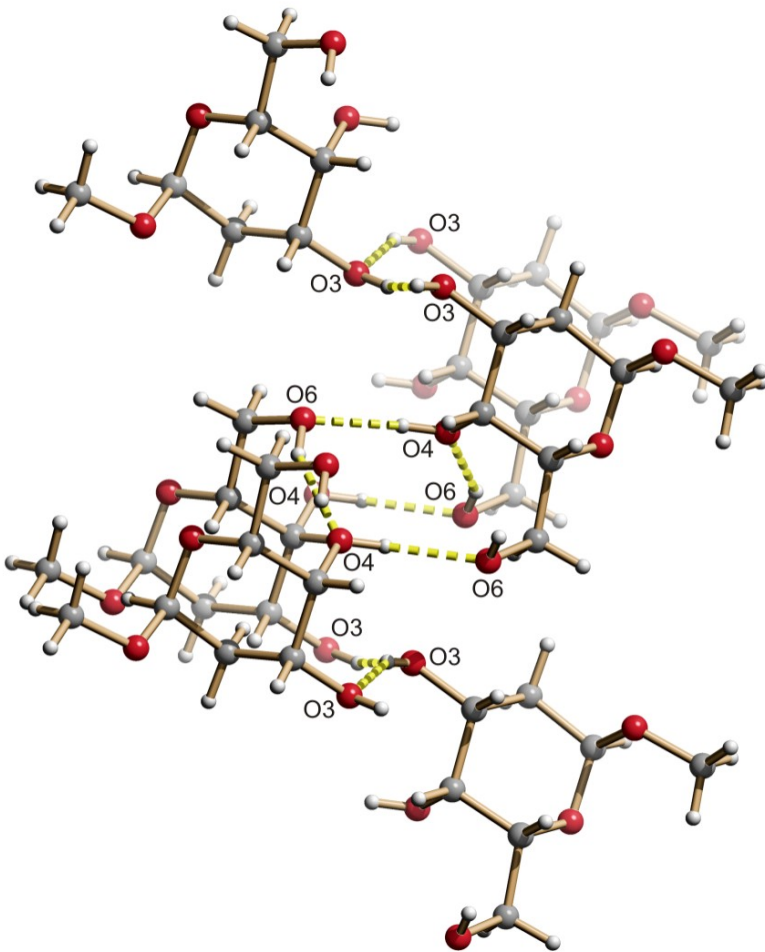


Abbildung 2.3.4: SCHAKAL-Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **15**.
Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot).

2.3.3 2-Deoxy- α -D-arabino-hexopyranose

2-Deoxy- α -D-arabino-hexopyranose (**16**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Wie in Abbildung 2.3.5 zu erkennen ist, nimmt der Pyranosering eine 4C_1 -Sesselkonformation ein. Die anomere Hydroxygruppe steht axial, die übrigen Substituenten sind äquatorial angeordnet. Die exocyclische C6–O6 Bindung ist in Bezug auf die C5–O5 und C4–C5 Bindung *gauche-trans* orientiert. Die Hydroxygruppen bilden ein dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungssystem aus (Abbildung 2.3.6), in dem jedes Molekül mit acht weiteren verknüpft ist. Daneben lassen sich auch nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen formulieren, unter anderem eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung C6–H6A \cdots O4. Tabelle 2.3.3 gibt eine Übersicht über die Abstände und Winkel der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen.

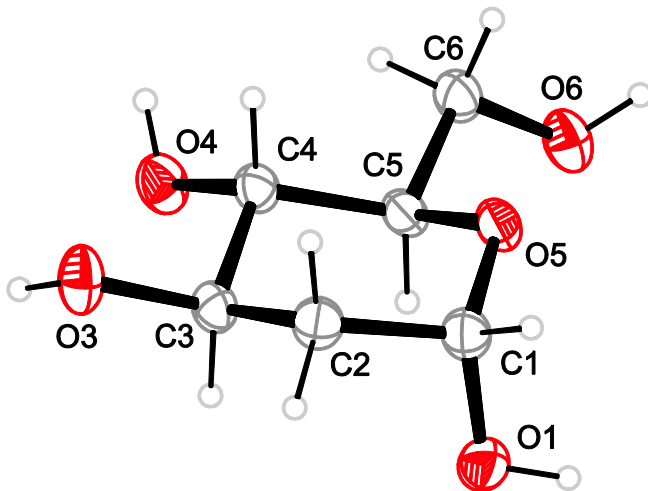
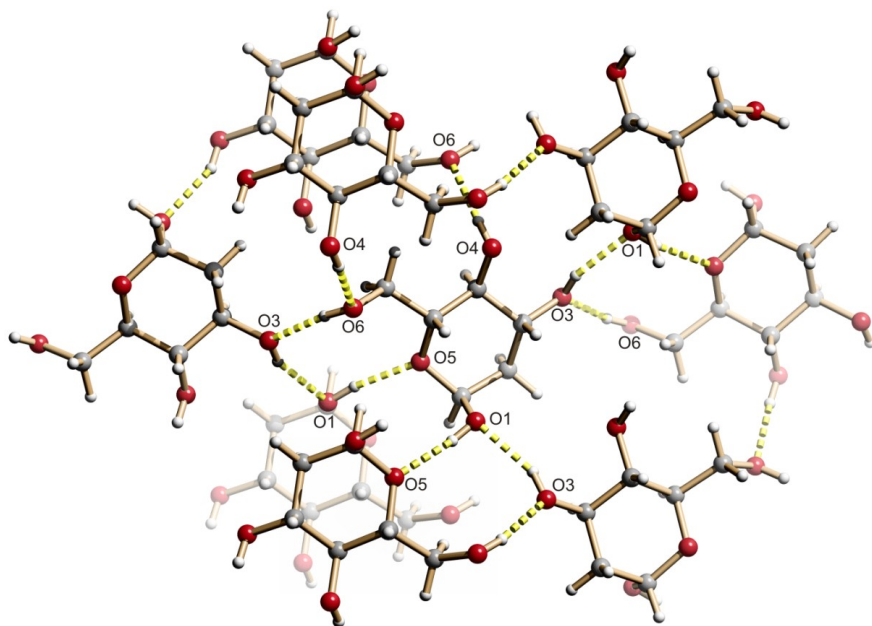


Abbildung 2.3.5: ORTEP-Darstellung von 2-Deoxy- α -D-arabino-hexopyranose in **16**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1–O1 1.402(3), C1–O5 1.432(3), C3–O3 1.428(3), C4–O4 1.417(3), C6–O6 1.428(3); O5–C1–O1 110.4(2), C5–C6–O6 111.80(18); O3–C3–C4–O4 $-65.0(2)$, C4–C5–C6–O6 $-157.30(18)$, O5–C5–C6–O6 81.9(2). Faltungsparameter Pyranosering: O5–C1–...: $Q = 0.551(2)$ Å, $\theta = 6.0(2)^\circ$.

Tabelle 2.3.3: Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in **16**.

D	H	A	D–H	H \cdots A	D \cdots A	D–H \cdots A
O1	H81	O5 ⁱ	0.84	1.95	2.780(2)	171
O3	H83	O1 ⁱⁱ	0.84	2.00	2.784(2)	155
O4	H84	O6 ⁱⁱⁱ	0.84	1.94	2.776(3)	174
O6	H86	O3 ^{iv}	0.84	1.84	2.670(2)	170
C2	H21	O4	0.99	2.51	3.390(3)	148
C2	H22	O1	0.99	2.51	3.344(3)	142
C6	H61	O4	0.99	2.55	2.976(3)	106

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x-0.5, -y+1.5, -z+2$; ⁱⁱ $-x, y-0.5, -z+1.5$; ⁱⁱⁱ $x+0.5, -y+0.5, -z+2$;
^{iv} $-x+0.5, -y+1, z+0.5$; ^v $-x, y+0.5, -z+1.5$; ^{vi} $x+1, y, z$.

**Abbildung 2.3.6:** SCHAKAL-Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **16**. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot).

2.3.4 B(OH)(α/β -D-*lyx*-dHexpH₋₂-O^{4,6})

Aus der Umsetzung von Borsäure mit 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose konnten Kristalle des O^{4,6}-Esters der Pyranose isoliert werden. Dabei liegt die Hexopyranose fehlgeordnet als α - und β -Isomer in einem Verhältnis von 67:23 vor. B(OH)(α/β -D-*lyx*-dHexpH₋₂-O^{4,6}) (**17**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. In Abbildung 2.3.7 ist die Fehlordnung des anomeren Kohlenstoffatoms C1 und seiner Substituenten veranschaulicht. Im Kristall bildet sich ein zweidimensionales Wasserstoffbrückenbindungssystem in der (0 1 0)-Ebene aus. Das Netzwerk setzt sich aus zwei Bausteinen zusammen. Zum einen aus der Wasserstoffbrückenbindung O1–H81 \cdots O5, die sowohl für das α - als auch für das β -Isomer formuliert werden kann. Zum anderen aus einer viergliedrigen Kette der Sequenz O3–H83 \cdots O7–H57 \cdots O3, welche sich anhand des Deskriptors $C_2^2(4)$ (binärer Graphensatz) beschreiben lässt. Ein Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückenbindungssystem ist in Abbildung 2.3.8 dargestellt. Es lässt sich zusätzlich eine intramolekulare, sowie zwei nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen formulieren. Die Abstände und Winkel der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 2.3.4 zusammengefasst.

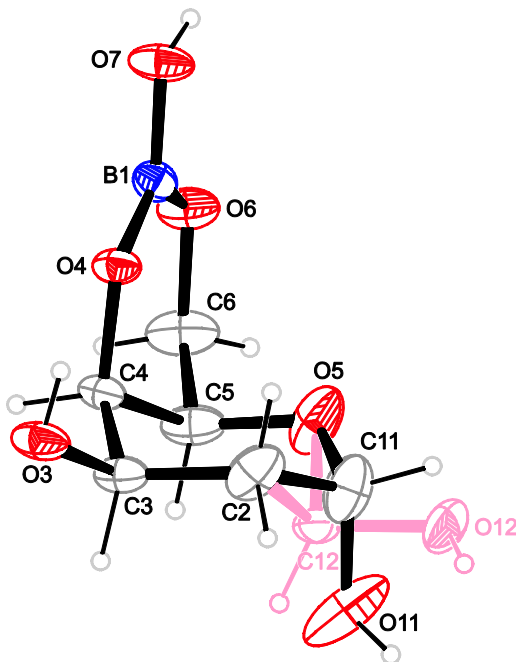


Abbildung 2.3.7: ORTEP-Darstellung der beiden fehlgeordneten Isomere in **17**. Splitlage des β -Isomers ist in Pink dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: B1–O4 1.369(3), B1–O6 1.354(3), B1–O7 1.354(3); O4–B1–O6 124.4(2); O3–C3–C4–O4 55.1(2), C4–C5–C6–O6 50.9(3). Faltungsparameter Pyranosering α -Isomer: O5–C11–...: $Q = 0.488(4) \text{ \AA}$, $\theta = 168.1(6)^\circ$, $\varphi = 293(2)^\circ$. Faltungsparameter Pyranosering β -Isomer: O5–C12–...: $Q = 0.732(8) \text{ \AA}$, $\theta = 162.2(5)^\circ$, $\varphi = 121(2)^\circ$.

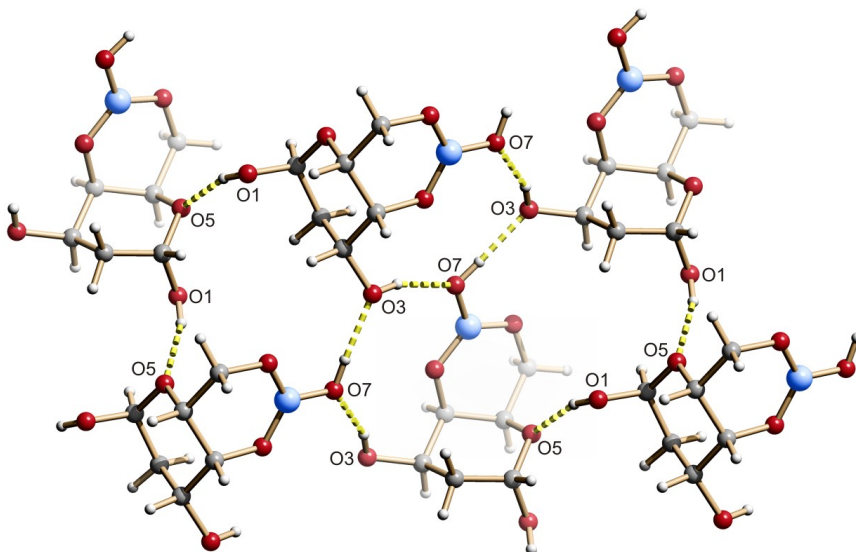


Abbildung 2.3.8: SCHAKAL-Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **17**. Abgebildet ist ausschließlich das α -Isomer. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Bor (blau), Sauerstoff (rot).

Tabelle 2.3.4: Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in **17**.

D	H	A	D–H	H \cdots A	D \cdots A	D–H \cdots A
O3	H83	O4	0.84	2.51	2.779(2)	100
O3	H83	O7 ⁱ	0.84	1.89	2.699(3)	162
O7	H57	O3 ⁱⁱ	0.84	1.82	2.653(2)	174
O11	H811	O5 ⁱⁱⁱ	0.84	2.04	2.853(5)	162
O12	H812	O5 ⁱⁱⁱ	0.84	2.20	2.942(6)	148
C4	H4	O11 ^{iv}	1.00	2.59	3.305(5)	128
C6	H61	O3 ^v	0.99	2.50	3.273(4)	135

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x+0.5, -y+0.5, -z+1$; ⁱⁱ $x-1, y, z$; ⁱⁱⁱ $x+0.5, -y+0.5, -z$; ^{iv} $-x+0.5, -y, z+0.5$; ^v $-x+0.5, -y, z-0.5$.

3 Diskussion

3.1 Palladiumkomplexe

3.1.1 Koordination von nicht-derivatisierten Glycos(id)en an Palladium(II)

Die Koordinationsmöglichkeiten von nicht-derivatisierten Monosacchariden an Palladium(II) sind durch die Arbeiten von *Kunte*, *Arendt* und *Allscher* bereits gut charakterisiert.^[38-45] Bei reduzierenden Kohlenhydraten ist die Hydroxygruppe am Kohlenstoffatom C1 aufgrund der höchsten Acidität bis auf sehr wenige Ausnahmen immer der erste Angriffspunkt für eine Koordination. Die 1,2-Diolato-Koordination stellt dabei die bevorzugte Koordinationsmöglichkeit von Pyranosiden und Pyranosen dar, wobei die Koordination einer *cis*-1,2-Diolfunktion gegenüber einer *trans*-diäquatorialen-Koordination in der Regel bevorzugt ist. Bei der Komplexierung von Furanosiden und Furanosen wird ebenfalls die 1,2-Koordination häufig beobachtet. Für reduzierende Furanosen ist jedoch die 1,3-Koordination über die Sauerstoffatome O1/O3 das bevorzugte Bindungsmuster. Eine 1,3-Koordination über die Sauerstoffatome O3/O5 wird dagegen nur für Palladiumkomplexe der Xylose in Form von $[\{Pd(L)\}_2(\alpha\text{-D-XylpH}_4\text{-}\kappa O^{1,2};\kappa O^{3,5})]$ ($L = \text{chxn, tmen}$) gefunden.

Zu den seltener beobachteten Bindungsmodi zählt auch die 1,3-Diolato-Koordination an Pyranosen. Zu unterscheiden sind dabei eine 1,3-diaxiale-Koordination und eine 1,3-diäquatoriale-Koordination. Der erste Fall wird zum Beispiel in den Komplexen $[Pd(L)(\alpha\text{-D-RibpH}_2\text{-}\kappa O^{1,3})]$ oder $[\{Pd(L)\}_2(\beta\text{-D-XylpH}_4\text{-}\kappa O^{1,3};\kappa O^{2,4})]$ ($L = \text{chxn, tmen}$) realisiert. Den zweiten Fall findet man in Form der $\kappa O^{4,6}$ -Chelate für die Methylpyranoside von D-Glucose, sowie bei der Umsetzung von Methyl- α -D-mannopyranosid in Pd-chxn.

Die Palladiumkomplexe $[Pd(L)(\alpha\text{-D-ManpH}_2\text{-}\kappa O^{2,3})]$ ($L = \text{chxn, tmen}$) der D-Mannose und $[Pd(L)(\alpha\text{-D-LyxpH}_2\text{-}\kappa O^{2,3})]$ ($L = \text{chxn, tmen}$) der D-Lyxose sind bisher die einzigen gesicherten Beispiele der gewöhnlichen Aldosen, bei denen das Sauerstoffatom O1 nicht an einer Koordination beteiligt ist.

3.1.2 Koordination von 2-Deoxyglycos(id)en an Palladium(II)

Durch die Entfernung der Hydroxygruppe am Kohlenstoffatom C2 verliert die Hydroxygruppe am anomeren Kohlenstoffatom C1 an Acidität im Vergleich zu den übergeordneten Glycosen.^[100] Gleichzeitig ist die bevorzugte $\kappa O^{1,2}$ -Koordination über die Sauerstoffatome O1/O2 bei 2-Deoxyglycosen nicht mehr möglich. Reagieren reduzierende 2-Deoxyzucker darauf durch 1,3-Diolato-Koordination unter Einbeziehung von O1? Oder wird dieses, aufgrund der geringeren Acidität, nicht an der Koordination beteiligt? Bevor diese Fragen diskutiert werden, zunächst noch ein kurzer Blick auf die Methylpyranoside der untersuchten 2-Deoxyglycosen.

Bei der Umsetzung der untersuchten Methylpyranoside von 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose, 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose und 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose in Pd-L (L = en, chxn, tmen) ist die $\kappa O^{3,4}$ -Koordination über die vicinalen Sauerstoffatome O3/O4 die einzige zu beobachtende Koordination. Weder für das Methyl- α -D-*lyxo*-hexopyranosid, noch für das *arabino*-konfigurierte Isomer lässt sich eine denkbare $\kappa O^{4,6}$ -Koordination nachweisen. Die 1,2-Diolato-Koordination ist daher sowohl für eine *cis* (*lyxo*), als auch für *trans*-diäquatoriale (*arabino*) Anordnung der 1,2-Diolfunktion günstiger als eine 1,3-Koordination unter Einbeziehung der exocyclischen Hydroxymethylgruppe.

Bei der Umsetzung der reduzierenden 2-Deoxyaldosen mit $[Pd(L)(OH)_2]$ (L = en, chxn, tmen) in einem äquimolaren Verhältnis wird ebenfalls die $\kappa O^{3,4}$ -Koordination an die entsprechenden α - und β -Pyranosen beobachtet. Zusätzlich kommt es zur Bildung von $\kappa O^{1,3}$ -Chelatkomplexen der Furanoseformen α -D-*ery*-dPenf1,3H₋₂, β -D-*lyx*-dHexf1,3H₋₂ und β -D-*ara*-dHexf1,3H₋₂.

Wird den 2-Deoxy-hexosen ein Überschuss an Palladium angeboten, so entstehen $\kappa O^{1,3}:\kappa O^{5,6}$ -Chelatkomplexe der jeweiligen β -Furanoseformen. Die Pd(en)-Komplexe, $[\{Pd(en)\}_2(\beta\text{-D-lyx-dHexfH}_{-4}-\kappa O^{1,3}:\kappa O^{5,6})]$ und $[\{Pd(en)\}_2(\beta\text{-D-ara-dHexfH}_{-4}-\kappa O^{1,3}:\kappa O^{5,6})]$, wurden bereits in der Dissertation von Schwarz erwähnt.^[48]

3 Diskussion

Betrachtet man die Verteilung der gefunden Koordinationsspezies in Lösung, erhält man ein auf den ersten Blick widersprüchliches Bild. So wird für 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose und 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose die $\kappa O^{1,3}$ -Koordination der α - bzw. β -Furanose gegenüber der $\kappa O^{3,4}$ -Koordination über die *cis*-ständigen Sauerstoffatome O3/O4 der Pyranoseformen leicht bevorzugt. Dagegen bevorzugt 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose die $\kappa O^{3,4}$ -Pyranosekomplexe gegenüber der $\kappa O^{1,3}$ -Koordination, obwohl hier die Sauerstoffatome O3/O4 *trans*-diäquatorial orientiert sind. Der Grund hierfür ist jedoch nicht in der 1,2-Diolato-Koordination der Pyranosekomplexe zu suchen, sondern vielmehr in der (In-)Stabilität der Furanosekomplexe. Ist die Dioleinheit O3/O4 einer Aldose in ihrer Fischerprojektion *threo*-konfiguriert (*erythro*), so befinden sich die Sauerstoffatome O3 und O4 in der Pyranose in *trans*-Stellung (*cis*). In der entsprechenden Furanose sind die Hydroxygruppe am Kohlenstoffatom C3 und die Seitenkette an C4 dann in *cis*-Stellung (*trans*). Diese Tatsache ist in Abbildung 3.1.1 veranschaulicht. Die *cis*-Orientierung ist für Furanosen die sterisch ungünstigste. Aldosen, bei denen eine solche *cis*-Stellung auftritt, besitzen in Lösung in der Regel keine nennenswerten Anteile an Furanoseformen.^[101] Für 2-Deoxy-D-*arabino*-hexopyranose kann durch die $\beta f\text{-}\kappa O^{1,3}$ -Koordination zwar ein nachweisbarer Furanoseanteil stabilisiert werden, allerdings ist aufgrund der daraus resultierenden sterischen Anforderungen die $\kappa O^{3,4}$ -Koordination der Pyranoseformen insgesamt günstiger. Dagegen dominiert für 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose und 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose die $\kappa O^{1,3}$ -Koordination der α - bzw. β -Furanose, da hier der sterische Konflikt zwischen O3 und der Seitenkette an C4 aufgrund der *trans*-Orientierung wegfällt. Trotz der 2-Deoxyfunktion scheint die Acidität für die Hydroxygruppe des anomeren Kohlenstoffatoms ausreichend, um den ersten Angriffspunkt für die Palladiumsonden darzustellen und somit die $\kappa O^{1,3}$ -Koordination der Furanosen zu begünstigen.

3 Diskussion

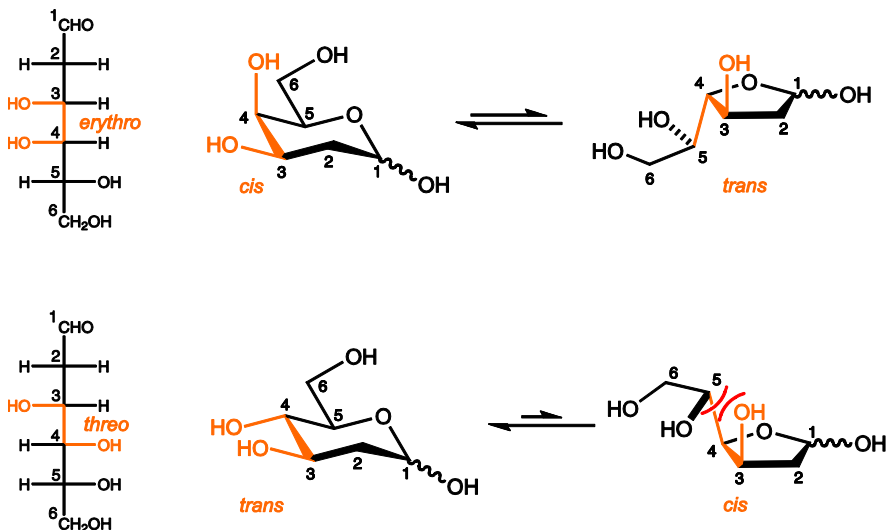


Abbildung 3.1.1: Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen der Konfiguration der Dioleinheit O3/O4 und Orientierung der Sauerstoffatome O3 und O4 in der Pyranose bzw. der Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom C3 und der Seitenkette an C4 in der Furanose am Beispiel von 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose (oben) und 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose (unten).

Für die Koordination von 2-Deoxyglycosen lassen sich anhand der vorliegenden Ergebnisse die folgenden Regeln ableiten:

- Die $\kappa O^{1,3}$ -Koordination von 2-Deoxyfuranosen ist bevorzugte Koordinationsmöglichkeit der 2-Deoxyglycosen, falls die Dioleinheit O3/O4 eine *erythro*-Anordnung besitzt und somit das Sauerstoffatom O3 und die Seitenkette am Kohlenstoffatom C4 in der Furanose *trans*-ständig stehen.
- Besitzt die Dioleinheit O3/O4 eine *threo*-Anordnung, sind in der Furanose das Sauerstoffatom O3 und die Seitenkette am Kohlenstoffatom C4 *cis*-ständig und die $\kappa O^{3,4}$ -Koordination an die entsprechenden Pyranosen wird bevorzugt – sofern die Sauerstoffatome *trans*-diäquatorial orientiert sind. Über eine *trans*-diaxiale-1,2-Diolfunktion ist eine Koordination ausgeschlossen.

3 Diskussion

- Für 2-Deoxyhexopyranoside und 2-Deoxyhexopyranosen lässt sich ausschließlich die $\kappa O^{3,4}$ -Koordination nachweisen, eine $\kappa O^{4,6}$ -Koordination wird nicht beobachtet.

Eine Ausnahme zu den postulierten Regeln stellt die Koordination von 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose an das Pd(tmen)-Fragments dar. Hier findet man bevorzugt die $\kappa O^{3,4}$ -Koordination der α -Pyranoseform. Die Koordination an das Pd(tmen)-Fragment induziert dabei eine ${}^1C_4 \rightleftharpoons {}^4C_1$ -Fluktuation. Während D-Hexopyranosen in Lösung durch die bevorzugt äquatoriale Ausrichtung der exocyclischen Hydroxymethylgruppe fast ausnahmslos in der 4C_1 -Konformation vorliegen (1C_4 für L-Reihe), findet man für die Pentopyranosen sowohl stabile 4C_1 - oder 1C_4 -Konformationen, als auch dynamische Gleichgewichte zwischen den beiden Sesselkonformationen. Metallierung durch ein Pd(L)-Fragment muss keine Auswirkung auf die ursprüngliche Konformation haben, kann jedoch zu einer Inversion der Konformation führen, ein dynamisches Gleichgewicht induzieren oder auf einer Seite fixieren.^[44, 45]

Sowohl die α -, als auch die β -Pyranose von 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose liegen in wässriger Lösung in der 1C_4 -Konformation vor. Durch die $\kappa O^{3,4}$ -Koordination der β -Pyranose an ein Pd(L)-Fragment (L = en, chxn, tmen) wird unabhängig vom Hilfsliganden L eine ${}^1C_4 \rightleftharpoons {}^4C_1$ -Fluktuation induziert. Die $\kappa O^{3,4}$ -Koordination von α -D-*ery*-dPenp3,4H₂ führt dagegen nur mit dem Pd(tmen)-Fragment zu einer Fluktuation, da in diesem Fall die 4C_1 -Konformation durch eine intramolekulare O1–H \cdots O3 Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert wird. Es handelt sich hierbei um das bisher einzige Beispiel, bei dem eine Fluktuation gezielt durch die Wahl der eingesetzten Palladiumsonde induziert werden konnte.

Die Ausbildung dieser Wasserstoffbrückenbindung in Pd-tmen, nicht aber in Pd-en und Pd-chxn, lässt sich auf die Ausbildung unterschiedlicher Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerke zurückführen.^[45] Der Austausch der N–H-Wasserstoffbrückendonoren durch die Methylgruppen ohne Donorfunktion in Pd-tmen führt zu einem hydrophoben Bereich um die koordinierenden Sauerstoffatome und somit einer schwächeren Einbindung in das intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk mit dem umgebenden Solvens. Die Folge ist eine stärkere Akzeptoreigenschaft der koordinierenden Sauerstoffatome für intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen.

Durch die $\kappa O^{3,4}$ -Koordination der Pyranoside und Pyranosen erfahren die $^{13}\text{C}3$ - und $^{13}\text{C}4$ -Signale CIS-Werte im für die 1,2-Diolato-Koordination typischen Bereich von 8.5–10.5 ppm.^[42] Das benachbarte Deoxy-Kohlenstoffatom C2 erfährt dabei eine Tieffeld-verschiebung, die sich zwischen 1.4–3.7 ppm bewegt. Das Kohlenstoffatom C5 weist für die Komplexe mit 2-Deoxy-D-*erythro*-pento-pyranosen nur sehr schwache CIS-Werte (um ± 1 ppm) auf. Im Falle der 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexopyranosen erfährt das $^{13}\text{C}5$ -Signal ausschließlich leichte Hochfeld-verschiebungen von 0.9–1.9 ppm, für das *arabino*-konfigurierte Isomer dagegen Tieffeldverschiebungen, welche eine deutliche Abhängigkeit von der Konfiguration am anomeren C-Atom zeigen. So liegen die CIS-Werte für C5 für die αp - $\kappa O^{3,4}$ -Komplexe zwischen 2.5–3.1 ppm, für die βp - $\kappa O^{3,4}$ -Koordination dagegen nur bei 0.3–0.5 ppm.

Die $\kappa O^{1,3}$ -Koordination der 2-Deoxyfuranosen führt ebenfalls zu den typischen CIS-Mustern mit weniger starken Verschiebungen der ^{13}C -Signale, wie sie bereits in der Dissertation von *Arendt* beschrieben wurden.^[42] Die CIS-Werte für an die koordinierenden Sauerstoffatome gebunden Kohlenstoffatome liegen im Bereich von 1.4–3.2 ppm für C1 und 0.1–1.5 ppm für C3, wobei die CIS-Werte für die Pd(tmen)-Komplexe jeweils den oberen Bereich abdecken. Die Tieffeldverschiebungen für die Kohlenstoffatome C2 und C4, welche nicht direkt an koordinierende Sauerstoffatome binden, fallen mit 2.9–5.3 ppm in der Regel größer aus.

3.1.3 Koordination von 6-Deoxyglycos(id)en an Palladium(II)

6-Deoxyhexosen, Hexosen mit einer Deoxyfunktion am Kohlenstoffatom C6, lassen sich auch als gewöhnliche Pentosen mit zusätzlicher Methylgruppe am Kohlenstoffatom C5 beschreiben (5-Methylpentosen). Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, entspricht das Koordinationsverhalten der 6-Deoxyzucker an Palladium(II) dann auch weitestgehend dem vergleichbar konfigurierter Pentosen. Folglich lassen sich auch die von *Arendt* abgeleiteten Regeln auf diese Klasse der Deoxyzucker übertragen.^[42] Die Gemeinsamkeiten gehen soweit, dass beispielsweise für Methyl- α -L-fucopyranosid ebenso wie für Methyl- β -L-arabinopyranosid aus einer Pd-chxn Lösung die Minderspezies, der $\kappa O^{2,3}$ -Chelatkomplex, auskristallisiert wird.^[42]

Etwaige Unterschiede ergeben sich durch das Konformationsverhalten, da die Pyranoseformen der 6-Deoxyaldosen durch die bevorzugt äquatoriale Ausrichtung

der Methylgruppe an C5 (der 6-Deoxyfunktion) in einer 1C_4 -Sesselkonformation für die L-Reihe bzw. in 4C_1 für die D-Reihe fixiert sind. So wird für Methyl- α -D-lyxopyranosid in Lösung eine ${}^1C_4 \rightleftharpoons {}^4C_1$ -Fluktuation beobachtet, die auch bei einer $\kappa O^{2,3}$ -Koordination des Pd(tmen)-Fragments erhalten bleibt. Dagegen liegt Methyl- α -L-rhamnopyranosid in Lösung sowohl in freier Form als auch als $\kappa O^{2,3}$ -Chelat in einer stabilen 1C_4 -Konformation vor.

Als Folge der Fixierung in einer Sesselform kann es vorkommen, dass bestimmte Bindungsmuster, welche für gewöhnliche Pentosen beobachtet werden, bei 6-Deoxyhexosen nicht auftreten. Um beispielsweise eine $\kappa O^{1,2}$ -Koordination an α -L-Rhamnopyranose zu realisieren, ist es erforderlich, die *trans*-diaxiale-Diolatogruppe O1/O2 durch eine Sesselinversion in eine *trans*-diäquatoriale Stellung zu überführen. Aufgrund der 6-Deoxyfunktion ist α -L-Rhamnopyranose jedoch in der 4C_1 -Konformation fixiert, und im Gegensatz zu α -D-Lyxopyranose ist eine $\kappa O^{1,2}$ -Koordination nicht möglich.

Auf die Komplexe des Typs $[Pd(L)(\alpha\text{-L-RhapH}_2\text{-}\kappa O^{2,3})]$ (L = en, chxn, tmen), bei denen die Hydroxygruppe am anomeren Kohlenstoffatom nicht in die Koordination eingebunden ist, wird in Kapitel 3.1.5 ausführlicher eingegangen. Diese reihen sich in die Gruppe der strukturell verwandten *ap*- $\kappa O^{2,3}$ -Chelatkomplexe von Lyxose und Mannose ein. Abgesehen von den in dieser Arbeit vorgestellten 2-Deoxyaldosen und 4-Chlor-4-deoxy-D-galactose, handelt es sich dabei um die bisher einzigen gesicherten Beispiele, bei denen das Sauerstoffatom O1 des anomeren Zentrums unmetalliert vorliegt.

3.1.4 Koordination von 2,6-Dideoxyglycos(id)en an Palladium(II)

Anhand der bisher gewonnen Erkenntnisse der 2- und 6-Deoxyzucker ist zu erwarten, dass 2,6-Dideoxyhexosen den Regeln für die Koordination der 2-Deoxyzucker folgen und eventuelle Unterschiede auf eine durch die 6-Deoxyfunktion fixierte Sesselkonformation der Pyranoseformen zurückzuführen sind.

Entsprechend den in Abschnitt 3.1.2 abgeleiteten Regeln findet man für die Umsetzung von 2,6-Dideoxy-L-*arabino*-hexose mit *threo*-konfigurierter Dioleinheit O3/O4 in Pd-L (L = en, tmen) bevorzugt die $\kappa O^{3,4}$ -Koordination der α - bzw. β -Pyranose. Dagegen beobachtet man für die Reaktion von $[Pd(L)(OH)_2]$ (L = en, chxn) mit 2,6-Dideoxy-D-*ribo*-hexose mit *erythro*-Anordnung der Dioleinheit

3 Diskussion

O3/O4 bevorzugt den $\alpha\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}$ -Chelatkomplex. Die Umsetzung von 2,6-Dideoxy-D-*ribo*-hexose in Pd-tmen stellt, ebenso wie die analoge Umsetzung mit 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose, eine Ausnahme von den hier aufgestellten Regeln dar. Beide Aldosen unterscheiden sich nur durch die 6-Deoxyfunktion, welche in der 2-Deoxy-pentose durch ein Wasserstoffatom ersetzt ist und koordinieren an das Pd(tmen)-Fragment bevorzugt in Form des $\alpha\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}$ -Chelatkomplexes. Allerdings wird die 2,6-Dideoxyhexose durch die 6-Deoxyfunktion in der ${}^4\text{C}_1$ -Sesselkonformation fixiert, während für 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose ein ${}^1\text{C}_4 \rightleftharpoons {}^4\text{C}_1$ -Gleichgewicht vorliegt.

Die Fixierung der Pyranose in der ${}^4\text{C}_1$ -Konformation durch die 6-Deoxyfunktion hat für 2,6-Dideoxy-D-*ribo*-hexose jedoch nicht nur Auswirkungen auf das Konformationsverhalten, sondern beeinflusst auch direkt das Bindungsmuster. So findet man für die Umsetzungen mit $[\text{Pd}(\text{L})(\text{OH})_2]$ (L = en, chxn) eine $\alpha\text{-}\text{O}^{1,3}$ -Koordination über die diaxial-ständigen Sauerstoffatome O1 und O3 anstatt der $\kappa\text{O}^{3,4}$ -Koordination. Die CIS-Werte für die 1,3-Koordination der 2,6-Dideoxy-D-*ribo*-hexopyranose unterscheiden sich dabei deutlich von den CIS-Werten, welche in der Regel für eine $\kappa\text{O}^{1,3}$ -Koordination der Furanosen gefunden werden. Die an die koordinierenden Sauerstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome C1 und C3 erfahren leichte Hochfeldverschiebungen von 1.4–1.5 ppm bzw. 3.2–3.3 ppm. Das Kohlenstoffatom C2 erfährt dagegen eine Verschiebung ins Tieffeld von 6.6–6.8 ppm. Ungewöhnlich ist die Hochfeldverschiebung von 4.0 ppm des Kohlenstoffatoms C5, welches immerhin drei Bindungsstellen von den jeweils koordinierenden Sauerstoffatomen O1 und O3 entfernt liegt.

3.1.5 Koordination von weiteren Kohlenhydraten an Palladium(II)

Analog zu den 2-Deoxy- und 6-Deoxyhexosen ist in 3-*O*-Methyl-D-glucose und 4-Chlor-4-deoxy-D-galactopyranose die Anzahl der verfügbaren Hydroxygruppen auf vier reduziert. Mit 3-*O*-Methyl-D-glucose lässt sich durch die Blockierung des Sauerstoffatoms O3 die $\kappa O^{4,6}$ -Koordination an Pyranosen untersuchen, da ein zweites Pd(L)-Fragment nach einer $\kappa O^{1,2}$ -Koordination nicht an die Sauerstoffatome O3 und O4 binden kann. Zusätzlich erschwert die Methoxygruppe am Kohlenstoffatom C3 die Bildung furanoider Komplexe aufgrund der *cis*-Stellung zur Seitenkette an C4 in der Furanoseform. Bei einem Molverhältnis Palladium zu 3-*O*-Methyl-D-glucose von 3:1 findet man die monometallierten Pyranose-Komplexe zu etwa gleichen Anteilen wie die dimetallierten $\kappa O^{1,2}:\kappa O^{4,6}$ -Komplexe, wobei aus Pd-chxn trotz des Palladiumüberschusses der *ap*- $\kappa O^{1,2}$ -Chelatkomplex auskristallisiert. Diese Ergebnisse lassen einen monometallierten $\kappa O^{4,6}$ -Chelatkomplex, wie – vorläufig – in Form von $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-GlcpH}_2\text{-}\kappa O^{4,6})]$ formuliert, als unwahrscheinlich erscheinen.^[43]

Bei 4-Chlor-4-deoxy-D-galactopyranose sind die Furanoseformen durch die Substitution der Hydroxygruppe am Kohlenstoffatom C4 durch ein Chloratom nicht mehr zugänglich. Interessanterweise beobachtet man bei der Umsetzung in Pd-en neben den $\kappa O^{1,2}$ -Chelatkomplexen der α - und β -Pyranose, auch die $\kappa O^{2,3}$ -Koordination an die β -Pyranoseform. Dies ist aus zwei Gründen bemerkenswert. Erstens wird für D-Galactose eine $\kappa O^{2,3}$ -Koordination nicht beobachtet. Zweitens liegt im Unterschied zu den bisherigen Beispielen reduzierender $\kappa O^{2,3}$ -Chelatkomplexe, $[\text{Pd}(\text{L})(\alpha\text{-D-Lyxp2,3H}_2\text{-}\kappa O^{2,3})]$ und $[\text{Pd}(\text{L})(\alpha\text{-D-Manp2,3H}_2\text{-}\kappa O^{2,3})]$ im Fall der 4-Chlor-4-deoxy- β -D-galactopyranose ein anderes Strukturmotiv vor. Das Auftreten der $\kappa O^{2,3}$ -Koordination der α -D-Lyxo- bzw. α -D-Mannopyranose kann auf die Verstärkung des anomeren Effekts durch die axiale Ausrichtung der Hydroxygruppe am Kohlenstoffatom C2 und die damit verbundene besondere Stabilität der α -Pyranose zurückgeführt werden.^[43, 102] Da die Sauerstoffatome O1 und O2 jedoch *trans*-diaxial orientiert sind, weicht das Pd(L)-Fragment von einer $\kappa O^{1,2}$ - auf eine $\kappa O^{2,3}$ -Koordination aus. Im Einklang mit dieser Erklärung bildet auch L-Rhamnose, welche für C2–C4 ebenfalls eine *lyxo*-Konfiguration aufweist, $\kappa O^{2,3}$ -Chelatkomplexe der α -Pyranoseform. 4-Chlor-4-

deoxy-D-galactose lässt sich jedoch nicht in diese Reihe einordnen. Ihre β -Pyranoseform erfährt keine besondere Stabilisierung durch den anomeren Effekt und die $\kappa O^{2,3}$ -Koordination steht zudem in direkter Konkurrenz zur $\kappa O^{1,2}$ -Koordination. Trotzdem ist der Anteil des $\beta p\text{-}\kappa O^{2,3}$ -Chelatkomplexes mit 31 % fast doppelt so groß wie der Anteil des $\beta p\text{-}\kappa O^{1,2}$ -Komplexes. Diese Tatsache hängt sicherlich mit dem Einfluss des Chloratoms zusammen. Um eindeutige Schlüsse ziehen zu können, bedarf es allerdings der weiteren Untersuchung unterschiedlicher Deoxyhalogenzucker.

3.1.6 Methylglycoside als Modelverbindungen

Wie *Arendt* feststellte, können Palladiumkomplexe von Methylglycosiden als Modellverbindungen für Palladiumkomplexe von Disacchariden herangezogen werden, welche die entsprechenden Baueinheiten beinhalten.^[42] Diese Erkenntnis weitete *Allscher* auf die Untersuchung von Tri- und Oligosacchariden aus.^[45] Durch die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse kann gezeigt werden, dass Palladiumkomplexe von Methylpyranosiden ganz allgemein auch als Vergleichsmodelle für reduzierende Pyranosekomplexe mit demselben Bindungsmuster herangezogen werden können, sofern die Pyranoseringe in derselben Konformation vorliegen. So lassen sich durch den Vergleich von chemischen Verschiebungen in ^{13}C -NMR-Spektren Palladiumkomplexe reduzierender Pyranosen auch in komplizierteren Mischungen ohne weiteres ermitteln, wie am Beispiel in Abbildung 3.1.2 veranschaulicht ist.

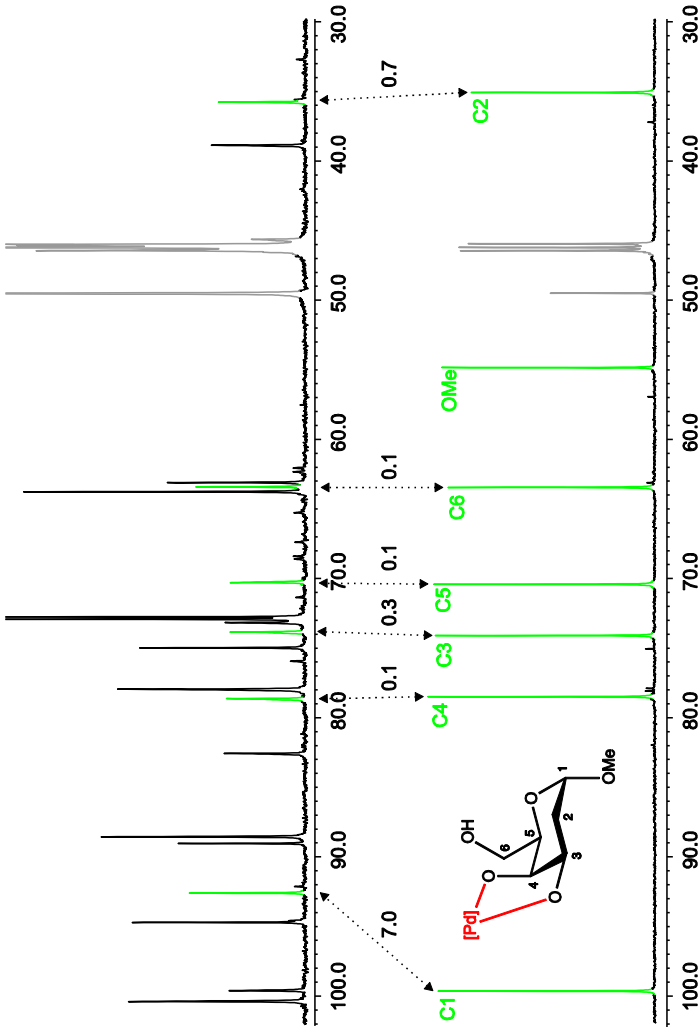


Abbildung 3.1.2: ^{13}C -NMR-Spektren der Umsetzungen von $[\text{Pd}(\text{en})(\text{OH})_2]$ mit 2-Deoxy-D-lyxo-hexose (oben) bzw. Methyl-2-deoxy- α -D-lyxo-hexopyranosid in einem molaren Verhältnis von 1.2:1. Vergleich der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-lyx-dHexpH}_{-2-\kappa\text{O}^{3,4}})]$ mit $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\alpha\text{-D-lyx-dHexpH}_{-2-\kappa\text{O}^{3,4}})]$ (jeweils grün markierte Signale).

3 Diskussion

Der Unterschied zwischen methylierter und freier Hydroxygruppe am Kohlenstoffatom C1 macht sich noch mit einer durchschnittlichen Abweichung von 7.1 ppm bemerkbar, der Einfluss der Methylgruppe sinkt aber bei den folgenden Kohlenstoffatomen deutlich. So beträgt die Abweichung für C2 im Durchschnitt 0.8 ppm, für die restlichen Kohlenstoffatome liegt der Betrag der Abweichung im Durchschnitt bei 0.3 ppm. In Abbildung 3.1.3 sind die durchschnittlichen Unterschiede in den ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen für alle vergleichbaren Komplexe dieser Arbeit schematisch dargestellt.

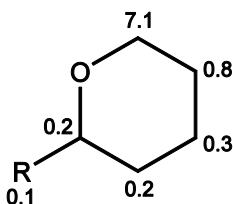


Abbildung 3.1.3: Übersicht über die durchschnittlichen Unterschiede in den ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen vergleichbarer Palladiumkomplexe der Methylpyranoside und Pyranosen: $[\text{Pd}(\text{L})(\text{Me-}\alpha\text{-D-ery-dPenpH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ (L = en, chxn), $[\text{Pd}(\text{L})(\text{Me-}\alpha\text{-D-lyx-dHexpH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ (L = en, chxn, tmen), $[\text{Pd}(\text{L})(\text{Me-}\alpha\text{-D-ara-dHexpH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ (L = en, chxn, tmen), $[\text{Pd}(\text{L})(\text{Me-}\alpha\text{-L-RhapH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{2,3})]$ (L = en, chxn, tmen) und $[\text{Pd}(\text{L})(\text{Me-}\alpha\text{-L-ara-2,6dHexpH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ (L = en, tmen).

3.2 Phenylboronsäureester

3.2.1 Phenylboronsäureester von nicht-derivatisierten Glycos(id)en

Im Gegensatz zur Koordination an Palladium(II), lassen sich für Phenylboronsäureester von Glycos(id)en keine eindeutigen Regeln bezüglich der Bindungsmuster ableiten. *Reichvilser* konnte in seiner Dissertation jedoch wichtige Tendenzen herausarbeiten.^[76] So bevorzugen Pyranosen im Allgemeinen eine Veresterung über eine 1,3-Diolfunktion deutlich gegenüber einer *cis*-1,2-Diolfunktion, während bei Furanosen letztere als leicht bevorzugt angesehen werden kann. Die Veresterung einer *trans*-1,2-Dioleinheit ist nur unter besonderen Reaktionsbedingungen über eine Diphenylbor-Einheit möglich und wird in diese Diskussion nicht mit einbezogen.^[103] Auffallend ist eine große Passivität des Sauerstoffatoms O1, welches vor allem bei Monoestern nicht an einer Veresterung beteiligt ist. Eine Vermutung ist, dass die Bindungsstellen durch ein Säure-Base-Gleichgewicht bestimmt werden und Phenylboronsäure als Lewissäure die acideste Hydroxygruppe am anomeren Kohlenstoffatom meidet. Jedoch stützen die Ergebnisse von *Reichvilser* diese Vermutung nicht.^[76] Eine Untersuchung der Bindungsaffinitäten verschiedener Boronsäuren gegenüber Diolen von *Yan et al.* zeigt zudem, dass die Bindungskonstante nicht einfach nur vom pK_s der Boronsäure und dem pH-Wert der Lösung abhängig ist, sondern auch durch weitere unbekannte Faktoren beeinflusst wird.^[60, 104]

Eine generelle Bevorzugung von Furanose oder Pyranose lässt sich nicht erkennen. An dieser Stelle soll aber auf eine bisher nicht beschriebene Auffälligkeit hingewiesen werden. So findet man furanoide Motive bevorzugt für Aldosen, bei denen sich das Sauerstoffatom O3 und die Seitenkette am Kohlenstoffatom C4 in sterisch ungünstiger *cis*-Stellung befinden. Dabei treten im Wesentlichen zwei unterschiedliche Bindungsmuster auf: Zum einen $O^{3,5}$ -Ester, wie beispielsweise für Xylose und Glucose beobachtet.^[75, 77] Die ungünstige *cis*-Stellung der Seitenkette und O3 wird durch den gebildeten Chelatsechsering stabilisiert. Zum anderen $O^{2,3}$ -Ester, welche zum Beispiel mit Lyxose und Mannose gefunden werden.^[76] Der Furanosering nimmt dabei eine Briefumschlagkonformation ein, wobei das Sauerstoffatom O4 aus der Ringebene in Richtung des gebildeten Chelatfünfrings herausgehoben wird (E_{O4} bzw. O^4E). Dadurch nimmt die Seitenkette an C4 eine

pseudoäquatoriale Stellung ein, wodurch wiederum die sterische Abstoßung mit dem Sauerstoffatom O3 minimiert wird.

3.2.2 Phenylboronsäureester von 2-Deoxyglycos(id)en

Monoester der 2-Deoxyaldosen werden bevorzugt über eine 1,3-Diolfunktion gebildet. Ausnahme ist 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose, hier beobachtet man den β - $O^{3,4}$ -Ester als Hauptprodukt. Die Ausbildung des Chelatfünfrings erfolgt dabei über die *cis*-1,2-Diolfunktion O3/O4 und wird durch eine 2S_0 -Twistkonformation des Pyranoserings erleichtert. Für das α -Anomer werden zwei unterschiedliche Bindungsmuster realisiert. Ein $O^{1,3}$ -Ester, in dem der Pyranosering eine entspannte 4C_1 -Konformation einnimmt und bevorzugt gebildet wird, sowie ein $O^{3,4}$ -Ester der vermutlich in der 0S_2 -Twistkonformation vorliegt. Interessanterweise lässt sich für den $O^{3,4}$ -Ester des Methyl- α -pyranosids anhand der Kopplungskonstanten auf ein Gleichgewicht zwischen ${}^2S_0 \leftrightarrow {}^0S_2$ schließen. Es handelt sich dabei um das bisher einzige Beispiel für Fluktuation bei einem Phenylboronsäureester.

Für die Monoester der 2-Deoxyhexosen werden ausschließlich 1,3-Struktur motive beobachtet. Eine Veresterung der 2-Deoxyhexopyranosen findet über die Hydroxygruppe am Kohlenstoffatom C4 und die exocyclische Hydroxymethylgruppe statt. Bei der Umsetzung von 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose beobachtet man außerdem die α - und β - $O^{3,5}$ -Ester, welche bevorzugt gegenüber den pyranoiden $O^{4,6}$ -Eestern gebildet werden.

Mit vier zur Verfügung stehenden Hydroxygruppen sind die 2-Deoxyhexosen in der Lage Diester auszubilden. Interessanterweise bilden sowohl 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose als auch das *arabino*-konfigurierte Isomer offenkettige Diester aus, während man dies unter denselben experimentellen Bedingungen für Lyxose oder Arabinose nicht beobachtet. Die beiden Ester unterscheiden sich dabei in der Anordnung der Phenylbor-Fragmente zu einem $O^{3,5}:O^{4,6}$ - bzw. einem $O^{3,4}:O^{5,6}$ -Diester. Das erste Strukturmotiv, in dem die Phenylbor-Fragmente in zwei Chelatsechsringe eingebunden sind, wird durch 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose realisiert. Dagegen favorisiert das *arabino*-Isomer den 1,2-Diolato-Bindungsmodus mit zwei benachbarten Chelatfünfringen. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen von Labisch für die C₄-Zuckeralkohole Threitol und Erythritol.^[105] Entfernt man die Kohlenstoffatome C1 und C2, reduziert man 2-Deoxy-*lyxo*-hexose auf Threitol und entsprechend 2-Deoxy-*arabino*-hexose auf Erythritol. In Lösung findet man

für die Ester der Zuckeralkohole bevorzugt das Strukturmotiv, das in dieser Arbeit für die entsprechend konfigurierten 2-Deoxyhexosen vorgefunden wird.

Als Nebenprodukte zu den offenkettigen Diestern findet man die $O^{1,3}:O^{5,6}$ Furanose-Ester und die damit bisher einzigen beiden Beispiele für Veresterung über die Sauerstoffatome O1 und O3 einer Furanoseform.

3.2.3 Phenylboronsäureester von 6-Deoxyglycos(id)en und 2,6-Dideoxyglycosen

Wie gegenüber Palladium (Kapitel 3.1.3), verhalten sich 6-Deoxyhexosen gegenüber Phenylboronsäure analog zu entsprechend konfigurierten Pentosen. Die Methylpyranoside der L-Fucose und der L-Rhamnose besitzen jeweils eine *cis*- und eine *trans*-1,2-Diolfunktion, wobei die Veresterung ausschließlich über die *cis*-ständigen Hydroxygruppen erfolgt. Im Unterschied zu den Methylpyranosiden der 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose nehmen die Pyranoseringe dabei keine Twistkonformation ein, sondern werden durch die 6-Deoxyfunktion in der Sesselkonformation fixiert. DFT-Rechnungen deuten auf eine Abflachung der Sesselkonformation in Richtung eines Halbsessels hin, um den Torsionswinkel der vicinalen Diolfunktion soweit zu reduzieren, dass eine Ausbildung des Chelatfünfrings möglich wird.

Für die reduzierenden 6-Deoxyaldosen L-Fucose und L-Rhamnose, werden dieselben Bindungsmuster beobachtet, wie sie Reichvilser für D-Arabinose bzw. D-Lyxose beschreibt.^[76] So bildet L-Fucose mit zwei Äquivalenten Phenylboronsäure den $\alpha p\text{-}O^{1,2}:O^{3,4}$ -Diester, wobei der Pyranosering eine 2S_0 -Konformation einnimmt. L-Rhamnose liegt dagegen hauptsächlich in der Furanoseform als $\beta f\text{-}O^{1,2}:O^{3,5}$ - und $\alpha f\text{-}O^{2,3}$ -Ester vor.

Für 2,6-Dideoxy-D-*ribo*-hexose beobachtet man mit den $\alpha p\text{-}O^{1,3}$ -, $\alpha p\text{-}O^{3,4}$ - und $\beta p\text{-}O^{3,4}$ -Estern dieselben Bindungsmuster wie für 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose. Wie bereits in Kapitel 3.2.2 beschrieben, liegt für die 2-Deoxypentose der $O^{3,4}$ -Ester der β -Pyranose als Hauptprodukt vor, wobei der Pyranosering eine 2S_0 -Twistkonformation einnimmt. Für den entsprechenden Ester der 2,6-Dideoxy-hexose führt eine solche Twistkonformation zu einer ungünstigen axialen Ausrichtung der Methylgruppe am Kohlenstoffatom C5. Der Pyranosering wird stattdessen durch die 6-Deoxyfunktion in der 4C_1 -Konformation fixiert. In Folge dessen wird die Ausbildung des Chelatfünfrings wegen des größeren Torsionswinkels der *cis*-1,2-

Diolfunktion O3/O4 ungünstiger. 2,6-Dideoxy-D-*ribo*-hexose liegt in Lösung daher bevorzugt als *ap*-O^{1,3}-Ester vor.

3.2.4 Phenylboronsäureester weiterer Kohlenhydrate

Bei der Umsetzung von 3-*O*-Methyl-D-glucose mit Phenylboronsäure zeigt diese eine Präferenz für die *cis*-1,2-Diolfunktion der α -Furanoseform gegenüber der Bildung eines O^{4,6}-Esters der Pyranoseformen. Es ist daher ein seltenes Beispiel für eine bevorzugte Esterbildung unter Einbeziehung des anomeren Sauerstoffatoms.

4-Chlor-4-deoxy-D-galactose bildet mit Phenylboronsäure dagegen keinen Ester. Aufgrund des Chloratoms am Kohlenstoffatom C4 sind weder Furanoseformen noch O^{4,6}-Ester zugänglich. Da die Sauerstoffatome O2 und O3 *trans* zueinander orientiert sind, ist einzig der O^{1,2}-Ester der α -Pyranose denkbar. Allerdings wäre für die Veresterung eine Verzerrung des Pyranosrings notwendig, welche sich im Falle der Hexose durch eine einzelne Phenylboronsäureeinheit nicht bewerkstelligen lässt.

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Koordinationschemie von Deoxyzuckern und weiteren Monosacchariden mit einer reduzierten Anzahl freier Hydroxygruppen gegenüber dem Übergangsmetall Palladium und dem Hauptgruppenelement Bor untersucht. Dabei stand die Untersuchung der Lösungsgleichgewichte mittels 1D- und 2D-NMR-Methoden im Vordergrund. Erfolgreich aus Lösung kristallisierte Verbindungen wurden zusätzlich röntgenographisch charakterisiert. Weiterhin wurden begleitende DFT-Rechnungen durchgeführt, um experimentell erhaltene Ergebnisse zu stützen.

Die eingesetzten Palladiumsonden $[\text{Pd}(\text{L})(\text{OH})_2]$ ($\text{L} = \text{en}, \text{chxn}, \text{tmen}$) binden an die Methylpyranoside der 2-Deoxyzucker 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose, 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose und 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose über die Dioleinheit O3/O4. $\kappa\text{O}^{3,4}$ -Koordination beobachtet man auch von den Pyranoseformen der jeweiligen reduzierenden Aldosen. Durch die Koordination der β -D-*ery*-dPenp3,4H₂-Liganden an die Pd(L)-Fragmente ($\text{L} = \text{en}, \text{chxn}, \text{tmen}$) wird eine $^1\text{C}_4 \rightleftharpoons ^4\text{C}_1$ -Fluktuation des Pyranoserings induziert. Im Falle des entsprechenden α -Isomers wird nur für den Pd(tmen)-Komplex Fluktuation beobachtet. Es handelt sich dabei um das bisher einzige Beispiel für eine selektiv metallinduzierte Fluktuation in Abhängigkeit von der eingesetzten Palladiumsonde. Für die reduzierenden 2-Deoxyaldosen beobachtet man in Lösung zusätzlich die $\alpha\text{f-}\kappa\text{O}^{1,3}$ -Koordination (2-Deoxy-D-*erythro*-pentose) bzw. die $\beta\text{f-}\kappa\text{O}^{1,3}$ - und $\beta\text{f-}\kappa\text{O}^{1,3}:\kappa\text{O}^{5,6}$ -Chelatkomplexe (2-Deoxy-D-*lyxo*- und 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose).

Die 2-Deoxyzuckerphosphate 2-Deoxy-D-*erythro*-pentofuranose-5-phosphat und 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose-6-phosphat koordinieren in alkalischer Lösung ausschließlich über ihre Hydroxygruppen. 2-Deoxy-D-*erythro*-pentofuranose-5-phosphat bildet den $\alpha\text{f-}\kappa\text{O}^{1,3}$ -Chelatkomplex, für 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose-6-phosphat kann die $\beta\text{f-}\kappa\text{O}^{1,3}$ -Koordination und $\kappa\text{O}^{3,4}$ -Koordination an die Pyranoseformen nachgewiesen werden. In neutraler wässriger Lösung koordinieren die Deoxyzuckerphosphate über die Phosphatgruppe.

Die Untersuchung der 6-Deoxyhexosen L-Fucose (D-Fucose) und L-Rhamnose, sowie der jeweiligen Methyl- α -pyranoside ergab, dass diese sich im Sinne ihrer alternativen Bezeichnung, 5-Methylpentosen, analog zu entsprechenden Pentosen

4 Zusammenfassung

verhalten. Das heißt, man beobachtet für Fucose dieselben Bindungsmuster wie für die Pentose Arabinose und für Rhamnose dieselben Bindungsmuster wie für Lyxose.^[42, 45] Aufgrund der 6-Deoxyfunktion, sprich der Methylgruppe am Kohlenstoffatom C5, sind die 6-Deoxyhexosen allerdings in der ¹C₄-Sesselkonformation (L-Reihe) fixiert. Eine Fluktuation tritt somit nicht auf.

2,6-Dideoxy-D-*ribo*-hexose bildet in Pd-L (L = en, chxn, tmen) analog zu 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose α -κO^{1,3}- und βp-κO^{3,4}-Chelatkomplexe. Die α p-κO^{3,4}-Koordination allerdings wird nur in Pd-tmen beobachtet. In Pd-en und Pd-chxn bildet sich stattdessen der α p-κO^{1,3}-Komplex aus. Für 2,6-Dideoxy-L-*arabino*-hexopyranose und das entsprechende Methyl- α -pyranosid konnte die κO^{3,4}-Koordination an die Pyranoseformen bzw. das Pyranosid nachgewiesen werden.

3-O-Methyl-D-glucose koordiniert an die Pd(L)-Fragmente (L = en, chxn, tmen) in Form der α p-κO^{1,2}, βp-κO^{1,2} und α f-κO^{1,2}-Komplexe. Bei Palladiumüberschuss (3:1) beobachtet man zusätzlich die dimetallierten α p-κO^{1,2}:κO^{4,6}-, βp-κO^{1,2}:κO^{4,6}- und α f-κO^{1,2}:κO^{5,6}-Komplexe, wobei monometallierte und dimetallierte Spezies ein Verhältnis von etwa 1:1 einnehmen. 4-Chlor-4-deoxy-D-galactopyranose reagiert mit [Pd(en)(OH)₂] unter α p-κO^{1,2}-, βp-κO^{1,2}- und βp-κO^{2,3}-Koordination.

Neben der Charakterisierung des Lösungsgleichgewichts konnten die Palladiumkomplexe [Pd(chxn)(Me-β-D-*ery*-dPenpH₂-κO^{3,4})] · 2 H₂O (**1**), [Pd(tmen)(β-L-*ery*-dPenpH₂-κO^{3,4})] · 2.25 H₂O (**2**), [Pd(chxn)(Me-α-D-*lyx*-dHexpH₂-κO^{3,4})] · 3 H₂O (**3**), [Pd(chxn)(Me-α-L-FucpH₂-κO^{2,3})] · 2.5 H₂O (**4**), [Pd(chxn)(β-D-FucpH₄-κO^{1,2}:κO^{3,4})] · 11 H₂O (**5**), [Pd(chxn) (β-L-RhapH₂-κO^{1,2})] · 3 H₂O (**6**) und [Pd(chxn)(3-O-Me-α-D-GlcpH₂-κO^{1,2})] · 3 H₂O (**7**) isoliert und kristallographisch charakterisiert werden. Bei **2** handelt es sich um den bisher einzigen kristallinen Palladiumkomplex eines reduzierenden Zuckers mit freier Hydroxygruppe am anomeren Kohlenstoffatom.

Phenylboronsäure reagiert mit den Methylpyranosiden von 2-Deoxy-α-D-*erythro*-pentopyranosid unter O^{3,4}-Veresterung, wobei der Pyranosering des Me-βp-O^{3,4}-Esters eine ²S₀-Twistkonformation einnimmt. Für das entsprechende α-Isomer wird von einer ²S₀ ⇌ ⁰S₂-Fluktuation ausgegangen. Für die reduzierende 2-Deoxy-α-D-*erythro*-pentose findet man ebenfalls die O^{3,4}-Ester der Pyranoseformen, wobei für die α-Pyranose zusätzlich eine O^{1,3}-Veresterung unter Inversion der ursprünglichen Sesselkonformation auftritt.

4 Zusammenfassung

Die Methyl- α -pyranoside der 2-Deoxyhexosen 2-Deoxy-D-*lyxo*- und 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose bilden mit Phenylboronsäure die $O^{4,6}$ -Ester, welche auch für die Pyranosen der reduzierenden Formen beobachtet werden. 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose bildet zudem die αf - und βf - $O^{3,5}$ -Ester aus. Beide 2-Deoxyhexosen bilden Diester der offenkettigen Aldehyde, das *lyxo*-Isomer unter $O^{3,5}$: $O^{4,6}$ -Veresterung, das *arabino*-Isomer unter $O^{3,4}$: $O^{5,6}$ -Veresterung. Als Nebenprodukt findet man jeweils noch den βf - $O^{1,3}$: $O^{5,6}$ -Diester.

Die 6-Deoxyhexosen L-Fucose und L-Rhamnose und ihre Methyl- α -pyranoside verhalten sich auch gegenüber der Phenylboronsäure analog zu den entsprechenden Pentosen Arabinose und Lyxose.^[76] Methyl- α -L-fucopyranosid bildet den $O^{3,4}$ -Ester und L-Fucose mit zwei Äquivalenten Phenylboronsäure den ap - $O^{1,2}$: $O^{3,4}$ -Diester. Methyl- α -L-rhamnopyranosid reagiert mit Phenylboronsäure unter $O^{2,3}$ -Veresterung, L-Rhamnose bildet den βf - $O^{1,2}$: $O^{3,5}$ -Diester sowie die αf - und ap - $O^{2,3}$ -Ester.

2,6-Dideoxy-D-*ribo*-hexose bildet wie 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose die ap - $O^{1,3}$ -, ap - $O^{3,4}$ - und βp - $O^{3,4}$ -Ester, weist jedoch eine andere Verteilung der Spezies auf. Für 3-*O*-Methyl-D-glucose werden die ap - $O^{1,2}$ -, βp - $O^{1,2}$ - und αf - $O^{1,2}$ -Ester, sowie der αf - $O^{1,2}$: $O^{5,6}$ -Diester gefunden.

Zur unterstützenden Charakterisierung der Lösungsspezies wurden DFT-Berechnungen der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen als wichtiges Hilfsmittel herangezogen. Außerdem gelang die kristallographische Charakterisierung der Phenylboronsäureester $\text{PhB}(\text{Me-}\beta\text{-D-ery-dPenpH}_{-2}\text{-O}^{3,4})$ (**8**), $\text{PhB}(\beta\text{-D-ery-dPenpH}_{-2}\text{-O}^{3,4})$ (**9**), $\text{PhB}(\text{Me-}\alpha\text{-D-lyx-dHexpH}_{-2}\text{-O}^{4,6})$ (**10**), $\text{PhB}(\beta\text{-D-lyx-dHexpH}_{-2}\text{-O}^{4,6}) \cdot 0.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (**11**), $\text{PhB}(\text{Me-}\alpha\text{-D-ara-dHexpH}_{-2}\text{-O}^{4,6})$ (**12**) und $(\text{PhB})_2(3\text{-O-Me-}\alpha\text{-D-Glc/H}_{-4}\text{-O}^{1,2}\text{:O}^{5,6})$ (**13**), sowie des Borsäureesters $\text{B}(\text{OH})(\alpha/\beta\text{-D-lyx-dHexpH}_{-2}\text{-O}^{4,6})$ (**17**).

Im Rahmen dieser Arbeit konnte zudem die Synthese von D-Ribose-5-phosphat aus AMP erfolgreich auf 2-Deoxy-D-*erythro*-pentofuranose-5-phosphat übertragen werden. Darüber-hinaus wurden die Kristallstrukturen der Kohlenhydrate Methyl-2-deoxy- β -D-*erythro*-pentopyranosid $\cdot \frac{1}{8} \text{ MeOH}$ (**14**), Methyl-2-deoxy- α -D-*lyxo*-hexopyranosid (**15**) und 2-Deoxy- α -D-*arabino*-hexopyranose (**16**) bestimmt.

5 Experimenteller Teil

5.1 Analytische Methoden

5.1.1 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme von NMR-Spektren erfolgte an Geräten der Firma *Jeol*. Gemessen wurde bei Resonanzfrequenzen von 270 MHz (ECP 270), 400 MHz (ECP 400, ECX 400) und 500 MHz (ECP 500) für ^1H , 68 MHz (ECP 270), 100 MHz (ECP 400, ECX 400) und 125 MHz (ECP 500) für ^{13}C , sowie 109 MHz (ECP 270), 162 MHz (ECP 400, ECX 400) für ^{31}P . Die ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden, soweit nicht anders vermerkt, Protonen-Breitband-entkoppelt gemessen.

Die chemische Verschiebung δ ist in ppm angegeben. Als interner sekundärer Standard für die Referenzierung der chemischen Verschiebung dienen in den ^1H -NMR-Spektren die Restprotonensignale des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels (D_2O : 4.79 ppm, DMSO-d_6 : 2.50 ppm, Toluol-d_8 : 2.09 ppm, CDCl_3 : 7.26 ppm). Für die Referenzierung der ^{13}C -NMR-Spektren in wässrigen Probelösungen wurde ein Tropfen Methanol (49.50 ppm) als Standard zugesetzt. Ansonsten werden die Signale der deuterierten Lösungsmittel als Referenz herangezogen (DMSO-d_6 : 39.52 ppm, Toluol-d_8 : 20.40 ppm, CDCl_3 : 77.16 ppm). Die Referenzwerte wurden der Literatur entnommen.^[106, 107]

Die Zuordnung der NMR-Signale wurde routinemäßig mit Hilfe von ^1H , ^1H -COSY-, ^1H , ^{13}C -HMQC- und DEPT135-Experimenten durchgeführt. Die Spin-Spin-Kopplungen in den ^1H -NMR-Spektren werden bezeichnet durch s (Singulett), d (Duplett), t (Triplett), q (Quartett), quint (Quintett), m (Multiplett) br (breites Signal) und sp (überlagertes Signal). Für die $J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten wurden jeweils die Beträge angegeben. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm DELTA der Firma *Jeol*.

5.1.2 Röntgendiffraktometrie

Die Kristallauswahl erfolgte mittels eines Polarisationsmikroskops MZ6 der Firma *Leica*. Geeignete Kristalle wurden auf Einkristall-Diffraktometern des Typs *Nonius Kappa CCD* oder *Stoe IPDS* unter Verwendung von Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) vermessen. Die Temperaturregelung wurde durch Stickstoffkühlung realisiert.

Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97, SIR97).^[108, 109] Die Strukturen wurden mittels Differenz-Fourier-Rechnungen (SHELXL-97) mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2 - F_c^2$ verfeinert.^[108] Bei Kristallen von Leichtatomstrukturen, die bei der verwendeten Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung keine anomale Dispersion aufweisen, wurden die Intensitäten der Friedel-Paare bei der Verfeinerung gemittelt. Die absolute Struktur wurde in diesen Fällen in Übereinstimmung mit der bekannten Stereochemie des entsprechenden Eduktes gewählt.

Die Berechnung der Bindungsabstände und -winkel erfolgt mit Hilfe des Programms PLATON.^[110] Graphensätze wurden mit Hilfe des Programms RPLUTO berechnet, wobei nur klassische Wasserstoffbrückenbindungen berücksichtigt wurden.^[111] Für die Strukturabbildungen wurden die Programme ORTEP, SCHAKAL-99 und MERCURY verwendet.^[112-114] Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen sind den Tabellen im Anhang zu entnehmen. Die dort angegebenen Güteparameter der Strukturverfeinerungen sind wie folgt definiert:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o \rangle^2|}{\sum F_o^2}$$

$$R(F)_{\text{obs}} = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

5 Experimenteller Teil

$$S = \sqrt{\sum \frac{w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_{hkl} - N_{\text{Parameter}}}}$$

$R(F)_{obs}$ bezieht sich auf Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$, S ist der *goodness of fit*, w ist der Wichtungsfaktor.

Für die Wichtung gilt:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.02P)^2}$$

mit

$$P = \frac{\max(F_o^2) + 2F_c^2}{3}$$

Der Koeffizient U_{eq} ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \right)$$

$\text{shift/error}_{\text{max}}$ gibt die maximale Parameterverschiebung dividiert durch die Standardabweichung im letzten Verfeinerungszyklus an. Die maximale Restdichte ist der Wert für die maximale Restelektronendichte nach dem letzten Verfeinerungszyklus.

5.1.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit einem JMS 700 der Firma *Joel* aufgenommen. Für die Phenylboronsäurester wurde in der Regel DEI^+ als Messmethode verwendet.

5.1.4 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden im mikro-analytischen Laboratorium des Departments mit einem *Elementar* Vario EL A (C, H, N) und einem *Metrohm* Titroprocessor 686 (Cl) vorgenommen.

5.2 Computerchemische Rechnungen

Die DFT-Rechnungen wurden mit Gaussian03 durchgeführt.^[115] Zur Visualisierung der Ergebnisse wurde GaussView 4 verwendet.^[116] Angaben zu den verwendeten Methoden und Basissätzen sind in den entsprechenden Kapiteln der Ergebnisse vermerkt.

5.3 Reagenzien

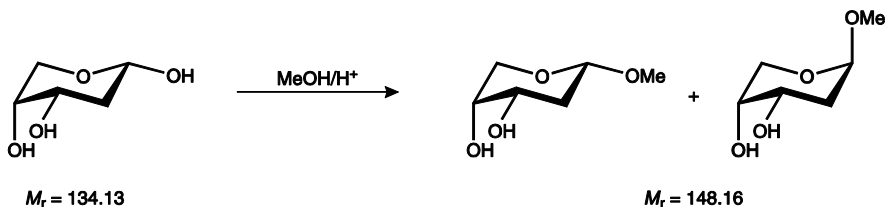
(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Cyclohexan-1,2-diamin	99 % (ABCR)
2-Deoxyadenosin-5'-monophosphat Monohydrat	98 % (Aldrich)
2-Deoxy-D- <i>arabino</i> -hexose (2-Deoxy-D-glucose)	98 % (ABCR)
2-Deoxy-D- <i>erythro</i> -pentose (2-Deoxy-D-ribose)	99 % (ABCR)
2-Deoxy-D- <i>lyxo</i> -hexose (2-Deoxy-D-galactose)	> 99 % (Glycon)
2-Deoxy-L- <i>erythro</i> -pentose (2-Deoxy-L-ribose)	99.1 % (Dextra)
3,4-Di- <i>O</i> -acetyl-L-rhamnal	97 % (Acros)
3- <i>O</i> -Methyl-D-glucose	99 % (Acros)
Aceton	≥ 99.5 % (Riedel-de Haën)
Acetonitril	99.8 % (VWR)
Chloroform-d	99.8 % (Euroisotop)
Deuteriumoxid	99.90 % (Euroisotop)
D-Fucose	99 % (Acros)
Dichlormethan	p.a. (Fluka)
Diethylether	≥ 99.8 % (Fluka)
Dioxan	≥ 99.5 % (Fluka)
DMSO-d ₆	99.80 % (Euroisotop)
Dowex 50W X8 (stark sauer, H ⁺ -Form)	– (Fluka)
Ethanol	≥ 99.8 % (Fluka)
Ethylacetat	p.a. (Merck)
Ethan-1,2-diamin	99 % (Grüssing)
n-Heptan	reinst (Hausversorgung)
Ionenaustauscher III (stark basisch, OH [−] -Form)	p.a. (Merck)
Isopropanol	≥ 99.7 % (Biesterfeld Graën)
Kaliumcarbonat	≥ 99 %
Kaliumchlorid	99 % (Grüssing)
Kaliumhydroxid	(Merck)
Kieselgel (0.035–0.070 mm, 60 Å)	– (Acros)
L-Fucose	97 % (Acros)
Lithiumbromid	≥ 99 % (Sigma-Aldrich)
L-Rhamnose	99 % (ABCR)
Methanol	≥ 99.9 % (Biesterfeld Graën)

5 Experimenteller Teil

Methyl- α -L-fucopyranosid	> 99 % (Glycon)
Methyl- α -L-rhamnopyranosid	– (Glycon)
Natriumcarbonat	p.a. (Fluka)
Natriumsulfat	99 % (Grüssing)
Natronlauge	\geq 98 % (Fluka)
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethan-1,2-diamin	\geq 99.5 % (Sigma-Aldrich)
Palladium(II)-chlorid	99.9 % (Alfa Aesar)
Phenylboronsäure	> 98 % (Acros)
Phosphorpentoxid	p.a. (Merck)
Salzsäure, konzentriert	37 % (Biesterfeld Graën)
Schwefelsäure, konzentriert	p.a. (Fluka)
Silber(I)-oxid	> 99 % (Merck)
Sucralose	\geq 98 % (Sigma)
Toluol-d8	99.5 % (CIL)
Triethylamin	99 % (Riedel-de Haën)

5.4 Darstellung und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen

5.4.1 Methyl-2-deoxy-D-*erythro*-pentopyranosid



Literatur: Deriaz et al., *J. Chem. Soc.* **1949**, 2836–2841.^[117] Crotti et al., *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, 7, 779–786.^[118]

Reagenzien: 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose, Methanol, konz. Schwefelsäure, Ionenaustauscher III, Kieselgel, Dichlormethan, Diethylether.

Durchführung: 3.00 g (22.4 mmol) 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose werden in einer Lösung aus 60 mL Methanol und 0.6 mL konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit Merck Ionenaustauscher III neutralisiert. Anschließend wird der Ionenaustauscher abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie aufgearbeitet (Laufmittel: Dichlormethan/Methanol 19:1). Fraktion 1 ($R_f = 0.26$) enthält Methyl-2-deoxy- α -D-*erythro*-pentopyranosid, Fraktion 2 ($R_f = 0.19$) eine Mischung aus Methyl-2-deoxy- β -D-*erythro*-pentopyranosid und den entsprechenden Furanosiden als Nebenprodukte. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Diethylether kann der Anteil der Furanoside verringert werden.

Ausbeute: Fraktion 1: 0.412 g (2.78 mmol), entspricht 12.4 % der Theorie.
Fraktion 2: 2.160 g (14.58 mmol), entspricht 65.1 % der Theorie.

5 Experimenteller Teil

Analytik:

Methyl-2-deoxy- α -D-*erythro*-pentopyranosid:

EA: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ (148.16 g mol⁻¹)
ber.: C 48.64 %, H 8.16 %, gef.: C 48.64 %, H 7.91 %.

¹H-NMR: (D_2O , 400 MHz, 04H1/2011) δ = 1.74 (ddd, 1H, H2b, ³*J*_{2b,3} 10.3 Hz), 1.96 (ddd, 1H, H2a, ²*J*_{2a,2b} 12.8 Hz, ³*J*_{2a,3} 4.6 Hz), 3.46 (s, 3H, OMe), 3.57 (dd, 1H, H5a, ²*J*_{5a,5b} 12.5 Hz), 3.76–3.79 (m, 1H, H4, ³*J*_{4,5a} 2.0 Hz, ³*J*_{4,5b} 4.1 Hz), 3.90 (dd, 1H, H5b), 3.89–3.94 (sp, 1H, H3, ³*J*_{3,4} 3.4 Hz), 4.54 (dd, 1H, H1, ³*J*_{1,2a} 2.6 Hz, ³*J*_{1,2b} 7.9 Hz).

¹³C-NMR: (D_2O , 100 MHz, 04HES1/2011) δ = 34.4 (C2), 56.7 (OMe), 65.2 (C5), 67.1 (C4), 67.6 (C3), 101.2 (C1).

2D-NMR: 04H3/2011 COSY, 04H4/2011 HMQC.

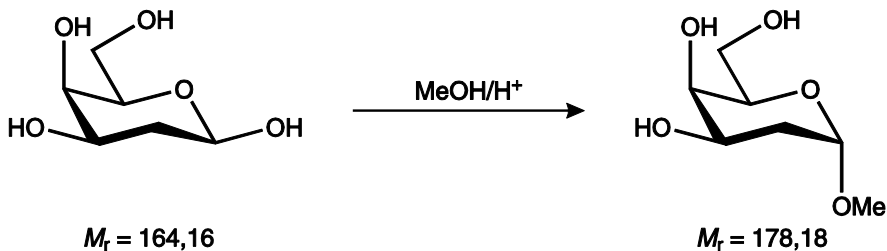
Methyl-2-deoxy- β -D-*erythro*-pentopyranosid:

EA: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ (148.16 g mol⁻¹)
ber.: C 48.64 %, H 8.16 %, gef.: C 48.23 %, H 8.21 %.

¹H-NMR: (D_2O , 500 MHz, dh482b01/2011) δ = 1.77 (m, 1H, H2a, ²*J*_{2a,2b} 13.4 Hz, ³*J*_{2a,3} 5.0 Hz), 1.93 (ddd, ³*J*_{2b,3} 11.5 Hz), 3.33 (s, 3H, OMe), 3.65 (dd, 1H, H5a, ²*J*_{5a,5b} 12.8 Hz), 3.80–3.83 (sp, 2H, H4 & H5b, ³*J*_{4,5a} 3.3 Hz), 3.99 (ddd, 1H, H3, ³*J*_{3,4} 3.1 Hz) 4.86–4.87 (m, 1H, H1, ³*J*_{1,2b} 3.6 Hz).

¹³C-NMR: (D_2O , 100 MHz, 12HES4/2011) δ = 32.5 (C2), 55.2 (OMe), 63.2 (C5), 64.6 (C3), 67.9 (C4), 99.2 (C1).

2D-NMR: 11HES6/2011 COSY, 11HES7/2011 HMQC.

5.4.2 Methyl-2-deoxy- α -D-*lyxo*-hexopyranosid

Literatur: Overend et al., *J. Chem. Soc.* **1950**, 671–677.^[119]

Reagenzien: 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose, Methanol, konz. Schwefelsäure, Ionenaustauscher III, Ethylacetat.

Durchführung: 2.50 g (15.2 mmol) 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose werden in einer Lösung aus 50 mL Methanol und 0.5 mL konzentrierter Schwefelsäure 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird dann mit Merck Ionenaustauscher III neutralisiert. Anschließend wird der Ionenaustauscher abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der ölige Rückstand wird unter Reflux in Ethylacetat gelöst, die Lösung auf 4 °C abgekühlt und dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis beim Abkühlen das Produkt in Form von weißen Nadeln ausfällt.

Ausbeute: 0.686 g (3.85 mmol), entspricht 25.3 % der Theorie.

Analytik:

EA: $C_7H_{14}O_5$ (178.08 g mol⁻¹)
ber.: C 47.18 %, H 7.92 %, gef.: C 46.57 %, H 7.76 %.

MS: (FAB⁺) m/z : 179 ([M + H]⁺).

¹H-NMR: (D₂O, 500 MHz, medgalp01/2011) δ = 1.81–1.86 (m, 1H, H2b, ³*J*_{2b,3} 5.5 Hz), 1.87–1.93 (m, 1H, H2a, ²*J*_{2a,2b} 13.4 Hz, ³*J*_{2a,3}

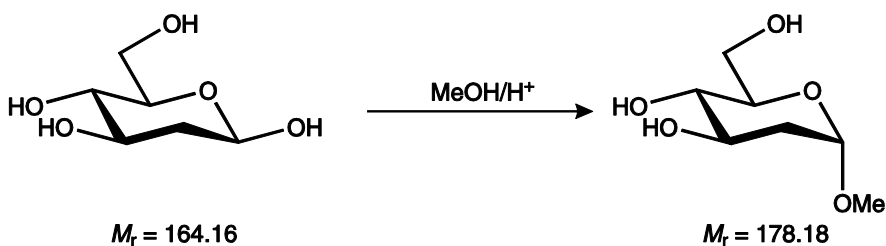
5 Experimenteller Teil

11.9 Hz), 3.34 (s, 3H, OMe), 3.69–3.76 (m, 2H, H6), 3.80–3.83 (sp, 2H, H4 & H5), 3.98 (ddd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 3.1 Hz), 4.92 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 3.4 Hz, $^3J_{1,2b}$ <1 Hz).

^{13}C -NMR: (D_2O , 100 MHz, 40HES7/2009) δ = 32.1 (C2), 55.0 (OMe), 62.4 (C6), 65.5 (C3), 68.3 (C4), 71.6 (C5), 99.1 (C1).

2D-NMR: 40HES4/2009 HMQC.

5.4.3 Methyl-2-deoxy- α -D-arabino-hexopyranosid



Literatur: Hughes et al., *J. Chem. Soc.* **1949**, 2846–2849.^[120]

Reagenzien: 2-Deoxy-D-arabino-hexose, Methanol, konz. Schwefelsäure, Ionenaustauscher III.

Durchführung: 2.50 g (15.2 mmol) 2-Deoxy-D-arabino-hexose werden in einer Lösung aus 50 mL Methanol und 0.5 mL konzentrierter Schwefelsäure für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird dann mit Merck Ionenaustauscher III neutralisiert, anschließend der Ionenaustauscher abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als farbloses Öl erhalten, welches noch geringe Anteile am β -Pyranosid enthalten kann.

Ausbeute: 1.76 g (9.88 mmol), entspricht 65.0 % der Theorie.

Analytik:

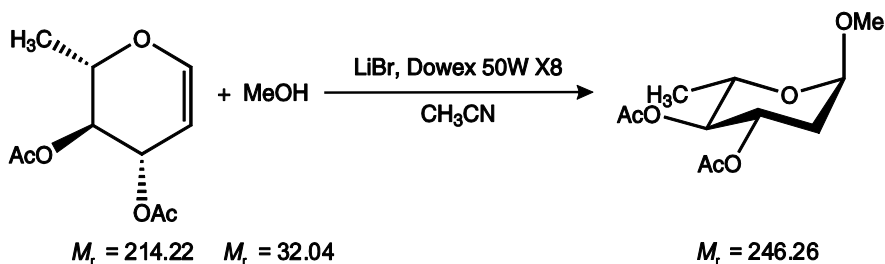
MS: (FAB-) m/z : 177.2 ($[M - H]^-$).

$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 41HES5/2011) δ = 1.64–1.71 (m, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 13.5 Hz), 2.11 (dd, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 5.2 Hz), 3.30–3.34 (sp, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 9.6 Hz), 3.32 (s, 3H, OMe), 3.57 (ddd, 1H, H5, $^3J_{5,6a}$ 5.5 Hz, $^3J_{5,6b}$ 2.2 Hz), 3.74 (dd, 1H, H6a, $^2J_{6a,6b}$ 12.4 Hz), 3.79–3.84 (sp, 1H, H3), 3.84 (dd, 1H, H6b), 4.88 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 3.3 Hz, $^3J_{1,2b}$ <1 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 68 MHz, 24DH3/2011) δ = 37.1 (C2), 54.9 (OMe), 61.3 (C6), 68.8 (C3), 71.6 (C4), 72.6 (C5), 98.8 (C1).

2D-NMR: 42HES3/2009 COSY, 42HES4/2009 HMQC.

5.4.4 Methyl-2,6-dideoxy-3,4-di-*O*-acetyl- α -L-arabino-hexopyranosid



Literatur: Sabesan & Neira, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5468–5472.^[121]

Reagenzien: Dowex 50W X8, Acetonitril, Phosphorpentoxid, 3,4-Di-*O*-acetyl-L-rhamnal, Lithiumbromid, Methanol, Triethylamin, Dichlormethan, 1 M Salzsäure, Natriumcarbonat, Wasser, Kieselgel, Ethylacetat, Heptan.

Durchführung: 10 g Ionenaustauscher Dowex 50W X8 werden mit dreimal 20 mL Wasser und im Anschluss dreimal mit je 20 mL Acetonitril gewaschen. Der Ionenaustauscher wird dann über Nacht im Exsikkator über Phosphorpentoxid

5 Experimenteller Teil

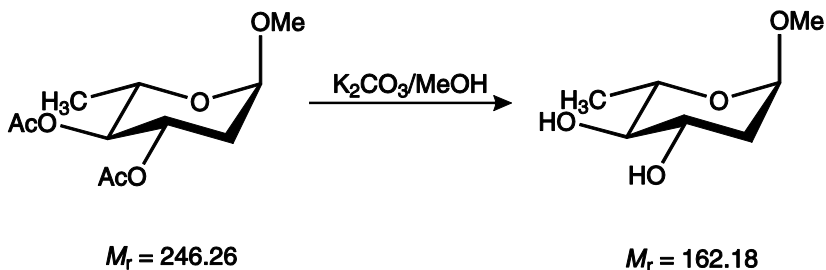
unter vermindertem Druck getrocknet. Zu einer Lösung von 2.00 g (9.34 mmol) 3,4-Di-*O*-acetyl-L-rhamnal und 2.20 g (25.3 mmol) Lithiumbromid in 20 mL Acetonitril werden 2.00 g des trockenen Dowex 50W X8 und 1 mL Methanol gegeben und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, das Filtrat mit Triethylamin neutralisiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in ca. 20 mL Dichlormethan aufgenommen und nacheinander mit Wasser, eiskalter 1 M Salzsäure und einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung gewaschen. Im Anschluss wird das Dichlormethan unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt durch Säulenchromatographie aufgearbeitet (Laufmittel: Ethylacetat/Heptan 3:8, $R_f = 0.33$).

Ausbeute: 0.547 g (2.22 mmol), entspricht 23.8 % der Theorie.

Analytik:

MS: (FAB+) m/z : 274.3 ($[M + H]^+$).

^{13}C -NMR: (CDCl_3 , 100 MHz, 28HES5/2011) $\delta = 17.7$ (C6), 21.0–21.2 (CH_3 acetyl), 35.3 (C2), 54.9 (OMe), 65.6 (C5), 69.2 (C3), 74.8 (C4), 97.9 (C1), 170.4 (CO acetyl).

5.4.5 Methyl-2,6-dideoxy- α -L-arabino-hexopyranosid

Reagenzien: Kaliumcarbonat, Methanol, Methyl-2,6-dideoxy-3,4-di-*O*-acetyl- α -L-arabino-hexopyranosid, 2 M Salzsäure, Kieselgel, Dichlormethan, Ethanol.

Durchführung: 0.540 g (2.18 mmol) Methyl-2,6-dideoxy-3,4-di-*O*-acetyl- α -L-arabino-hexopyranosid und 0.230 g (1.66 mmol) Kaliumcarbonat werden in 24 mL Methanol suspendiert und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird mit 2 M Salzsäure neutralisiert und das Reaktionsgemisch filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie aufgearbeitet (Laufmittel: Dichlormethan/Ethanol 10:1, $R_f = 0.14$).

Ausbeute: 0.312 g (1.92 mmol), entspricht 88.1 % der Theorie.

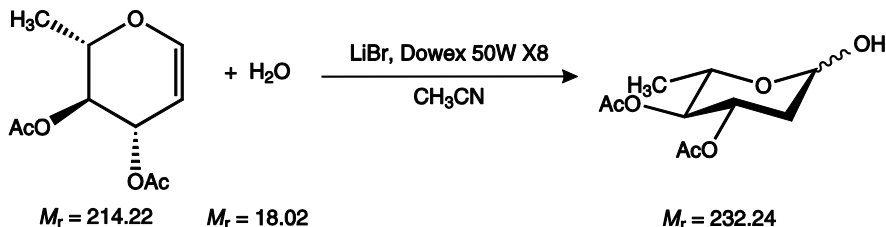
Analytik:

MS: (FAB[−]) m/z : 161 ($[M - H]^-$).

¹H-NMR: (D₂O, 400 MHz, 28HES19/2011) δ = 1.24 (s, 3H, H6), 1.68 (ddd, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 11.9 Hz), 2.10 (dd, 1H, H2a, $^3J_{2a,2b}$ 13.5 Hz, $^3J_{2a,3}$ 5.2 Hz), 3.07 (t, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 9.3 Hz), 3.31 (s, 3H, OMe), 3.58–3.67 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.3 Hz), 3.76 (ddd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 9.3 Hz), 4.76–4.83 (sp, 1H, H1, $^3J_{1,2a} < 1$ Hz, $^3J_{1,2b}$ 3.7 Hz).

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 29HES5/2011) δ = 17.3 (C6), 37.5 (C2), 55.0 (OMe), 68.5 (C3), 68.7 (C5), 77.2 (C4), 98.8 (C1).
 2D-NMR: 32HES17/2011 COSY, 32HES18/2011 HMQC.

5.4.6 2,6-Dideoxy-3,4-di-*O*-acetyl-L-*arabino*-hexose



Literatur: Sabesan & Neira, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5468–5472.^[121]

Reagenzien: Dowex 50W X8, Acetonitril, Phosphorpentoxid, 3,4-Di-*O*-acetyl-L-rhamnal, Lithiumbromid, Wasser, Triethylamin, Dichlormethan, 1 M Salzsäure, Natriumcarbonat, Wasser, Kieselgel, Ethylacetat, Heptan.

Durchführung: 10 g Ionenaustauscher Dowex 50W X8 werden mit dreimal 20 mL Wasser und im Anschluss dreimal mit je 20 mL Acetonitril gewaschen. Der Ionenaustauscher wird über Nacht im Exsikkator über Phosphorpentoxid unter vermindertem Druck getrocknet. Zu einer Lösung von 2.10 g (9.80 mmol) 3,4-Di-*O*-acetyl-L-rhamnal und 2.50 g (28.8 mmol) Lithiumbromid in 50 mL Acetonitril werden 2.00 g trockener Dowex 50W X8 und 1.5 mL Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt, dann filtriert und das Filtrat mit Triethylamin neutralisiert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in ca. 20 mL Dichlormethan aufgenommen und nacheinander mit Wasser, eiskalter 1 M Salzsäure und einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung gewaschen. Im Anschluss wird das Dichlormethan unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt durch Säulenchromatographie aufgearbeitet (Laufmittel: Ethylacetat/Heptan 3:8 → 7:8, R_f = 0.29 für Ethylacetat/Heptan 7:8).

5 Experimenteller Teil

Ausbeute: 1.05 g (4.52 mmol), entspricht 46.1 % der Theorie.

Analytik:

EA: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$ ($232.23 \text{ g mol}^{-1}$)
ber.: C 51.72 %, H 6.94 %, gef.: C 51.59 %, H 6.96 %.

MS: (FAB⁻) m/z : 231.2 ($[\text{M} - \text{H}]^-$).

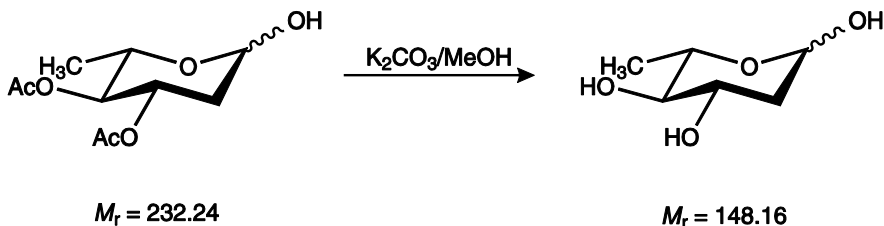
α -Pyranose

^{13}C -NMR: (CDCl_3 , 100 MHz, 09HES5/2011) δ = 17.7 (C6), 20.9–21.1 (CH_3 acetyl), 35.5 (C2), 65.9 (C5), 68.9 (C3), 75.0 (C4), 91.6 (C1), 170.3–170.6 (CO acetyl).

β -Pyranose

^{13}C -NMR: (CDCl_3 , 100 MHz, 09HES5/2011) δ = 17.7 (C6), 20.9–21.1 (CH_3 acetyl), 38.0 (C2), 70.3 (C5), 70.7 (C3), 74.1 (C4), 93.7 (C1), 170.3–170.6 (CO acetyl).

5.4.7 2,6-Dideoxy-L-arabino-hexose



Literatur: Zhang et al., *Tetrahedron* **2007**, 63, 9705–9711.^[122]

Reagenzien: Kaliumcarbonat, Methanol, 2,6-Dideoxy-3,4-di-*O*-acetyl-L-arabino-hexose, 2 M Salzsäure, Kieselgel, Dichlormethan, Ethanol.

5 Experimenteller Teil

Durchführung: 0.464 g (2.00 mmol) 2,6-Dideoxy-3,4-di-*O*-acetyl-L-*arabino*-hexose und 0.200 g (1.44 mmol) Kaliumcarbonat werden in 20 mL Methanol suspendiert und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird mit 2 M Salzsäure neutralisiert und das Reaktionsgemisch filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie aufgearbeitet (Laufmittel: Dichlormethan/Ethanol 10:1, $R_f = 0.20$).

Ausbeute: 0.072 g (0.49 mmol), entspricht 25 % der Theorie.

Analytik:

α -Pyranose

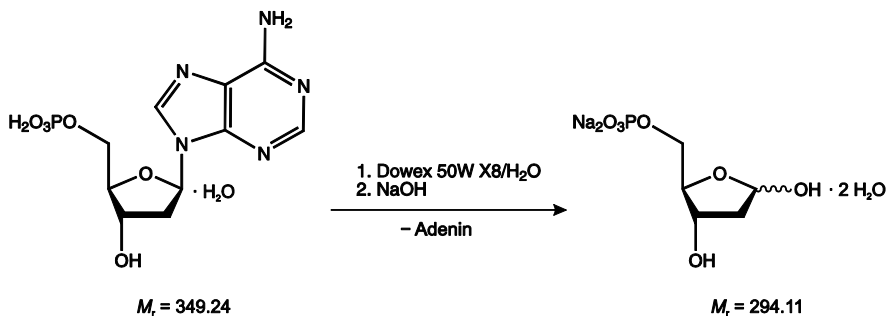
$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 16HES1/2011) $\delta = 1.20$ (d, 3H, H6), 1.65 (ddd, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 13.4 Hz, $^3J_{2a,3}$ 11.8 Hz), 2.07 (ddd, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 5.2 Hz), 3.05 (t, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 9.3 Hz), 3.78–3.86 (sp, 2H, H3 & H5, $^3J_{3,4}$ 9.3 Hz, $^3J_{5,6}$ 6.3 Hz), 5.26 (dd, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 3.6 Hz, $^3J_{1,2b}$ 1.1 Hz).
 $^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 68 MHz, 16DH1/2011) $\delta = 17.4$ (C6), 38.2 (C2), 68.3 (C5), 68.6 (C3), 77.5 (C4), 91.8 (C1).

β -Pyranose

$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 16HES1/2011) $\delta = 1.23$ (d, 3H, H6), 1.41–1.50 (m, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 12.3 Hz), 2.20 (ddd, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 5.2 Hz), 2.99 (t, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 9.3 Hz), 3.32–3.39 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.3 Hz), 3.58–3.64 (m, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 9.3 Hz), 4.85 (dd, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 9.9 Hz, $^3J_{1,2b}$ 1.9 Hz).
 $^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 68 MHz, 16DH1/2011) $\delta = 17.6$ (C6), 40.4 (C2), 70.8 (C3), 72.5 (C5), 76.9 (C4), 93.8 (C1).

2D-NMR : 16HES2/2011 COSY, 16HES3/2011 HMQC.

5.4.8 2-Deoxy-D-*erythro*-pentofuranose-5-phosphat Dinatriumsalz-Dihydrat



Literatur: Gross et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7428–7435.^[91]

Reagenzien: 2-Deoxyadenosin-5'-monophosphat-Monohydrat, Dowex 50W X8, Wasser, 1 M Natronlauge.

Durchführung: 0.953 g (2.73 mmol) 2-Deoxyadenosin-5'-monophosphat-Monohydrat und 9.80 g Dowex 50W X8 werden in 20 mL Wasser suspendiert und 5 min refluxiert. Das

Reaktionsgemisch wird im Eisbad abgekühlt und der Ionenaustauscher abfiltriert. Mit 1 M Natronlauge wird das Filtrat auf pH 7.5 eingestellt. Die Lösung wird unter vermindertem Druck auf etwa 5 mL eingengt und anschließend gefriergetrocknet. Es wird ein schwach braunes Pulver erhalten.

Ausbeute: 0.571 g (1.94 mmol), entspricht 71.1 % der Theorie.

Analytik:

EA: $C_5H_{13}Na_2O_9P$ ($294.10 \text{ g mol}^{-1}$)
ber.: C 20.42 %, H 4.46 %, gef.: C 20.11 %, H 4.58 %.

5 Experimenteller Teil

α -Furanose

$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 38HES1/2009) δ = 1.82–1.88 (m, 1H, H2a), 2.38–2.46 (m, 1H, H2b), 3.74–3.77 (m, 2H, H5), 4.18–4.21 (m, 1H, H4), 4.30–4.34 (m, 1H, H3), 5.53–5.56 (sp, 1H, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 38HES6/2009) δ = 41.2 (C2), 64.3 (C5), 71.7 (C3), 85.1 (C4), 98.7 (C1).

β -Furanose

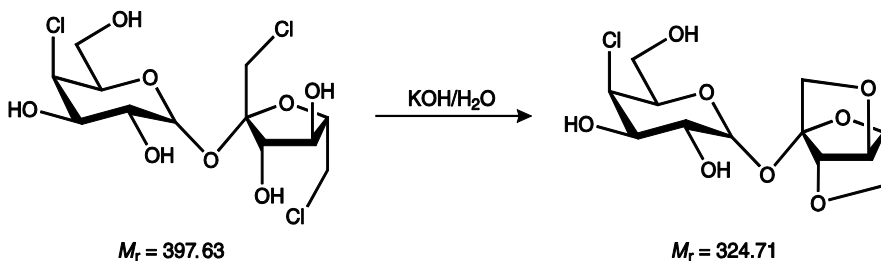
$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 38HES1/2009) δ = 2.14–2.19 (m, 2H, H2a & H2b), 3.79–3.82 (m, 2H, H5), 3.97–4.00 (m, 1H, H4), 4.43–4.47 (m, 1H, H3), 5.55–5.58 (sp, 1H, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 38HES6/2009) δ = 41.4 (C2), 65.2 (C5), 72.2 (C3), 85.4 (C4), 99.0 (C1).

$^{31}\text{P-NMR}$: (D_2O , 162 MHz, 43HES17/2010) δ = 5.0.

2D-NMR: 37HES3/2009 HMQC, 38HES2/2009 COSY.

5.4.9 1,4:3,6-Dianhydro- β -D-fructofuranosyl-4-Chlor-4-deoxy- α -D-galactopyranosid



Literatur: F.-W. Liu et al., *Carbohydr. Res.* **2004**, 339, 2651–2656.^[123]

Reagenzien: Sucralose, Kaliumhydroxid, Isopropanol, Natriumsulfat, Wasser.

5 Experimenteller Teil

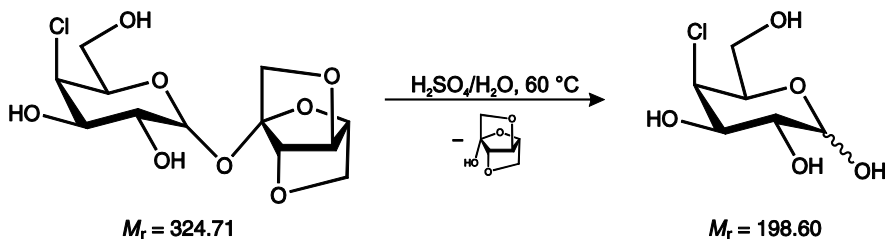
Durchführung: 6.63 g (16.7 mmol) Sucralose werden in 33 mL Wasser gelöst und eine Lösung von 3.27 g (58.3 mmol) Kaliumhydroxid in 17 mL Wasser zugegeben. Die Reaktionslösung wird erst 2 h bei Raumtemperatur, dann 2 h bei 30 °C und weitere 2 h bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mit 100 mL Isopropanol extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Es wird filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Ein weißer Feststoff wird erhalten.

Ausbeute: 0.950 g (2.93 mmol), entspricht 17.6 % der Theorie.

Analytik:

^{13}C -NMR: (D_2O , 100 MHz, 13HES16/2010) δ = 61.0 (C6), 64.7 (C4), 67.3 (C2), 67.5 (C3), 70.4 (C5), 71.7 (C6'), 72.4 (C1'), 75.3 (C3'), 77.9 (C4'), 81.7 (C5'), 93.8 (C1), 109.6 (C2').

5.4.10 4-Chlor-4-deoxy-D-galactose



Literatur: F.-W. Liu et al., *Carbohydr. Res.* **2005**, 340, 489–495.^[124]

Reagenzien: 1,4:3,6-Dianhydro- β -D-fructofuranosyl-4-Chlor-4-deoxy- α -D-galactopyranosid, konz. Schwefelsäure, 1 M Natronlauge, Wasser, Kieselgel, Dichlormethan, Ethanol.

5 Experimenteller Teil

Durchführung: 0.640 g (1.97 mmol), 1,4:3,6-Dianhydro- β -D-fructofuranosyl-4-Chlor-4-deoxy- α -D-galactopyranosid werden in 20 mL Wasser gelöst und 0.2 mL konz. Schwefelsäure zugegeben. Die Lösung wird 2.5 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wird mit 1 M Natronlauge neutralisiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittel: Dichlormethan/Ethanol/Wasser Gradient: 15:1:0.1 \rightarrow 5:1:0.1). Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten (R_f 0.18, Dichlormethan/Ethanol /Wasser 5:1:0.1).

Ausbeute: 0.081 g (0.41 mmol), entspricht 21 % der Theorie.

Analytik:

α -Pyranose

$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 16HES3/2010) δ = 3.70–3.81 (sp, 2H, H6), 3.87 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 9.9 Hz), 4.11 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 3.6 Hz), 4.33–4.36 (m, 1H, H5), 4.49 (dd, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ <1 Hz), 5.27 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 3.9 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 16HES4/2010) δ = 62.1 (C6), 63.7 (C4), 68.8 (C2 & C3), 69.9 (C5), 93.0 (C1).

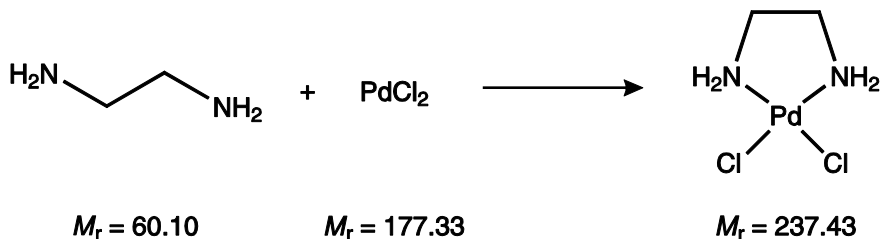
β -Pyranose

$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 16HES3/2010) δ = 3.56 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 9.8 Hz), 3.71–3.78 (m, 2H, H6), 3.92 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 3.9 Hz), 3.94–3.97 (m, 1H, H5), 4.42 (dd, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ <1 Hz), 4.64 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 8.0 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 16HES4/2010) δ = 61.9 (C6), 62.6 (C4), 72.1 (C2), 72.4 (C3), 74.4 (C5), 97.4 (C1).

2D-NMR : 16HES6/2010 COSY, 16HES7/2009 HMQC.

5.4.11 Dichlorido-ethan-1,2-diamin-palladium(II)



Literatur: Gutbier & Woernle, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 2716–2720.^[125]

Reagenzien: Palladium(II)-chlorid, konzentrierte Salzsäure, Wasser, Ethan-1,2-diamin.

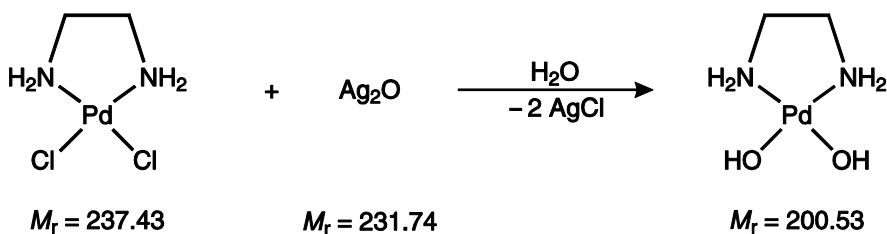
Durchführung: 3.00 g (16.9 mmol) Palladium(II)-chlorid werden in 15 mL Wasser und 3 mL konzentrierter Salzsäure suspendiert und unter Rühren 2/3 einer Lösung von 4 mL (3.55 g, 59.1 mmol) Ethan-1,2-diamin in 10 mL Wasser zugetropft. Es entsteht ein rosafarbener Niederschlag, welcher sich nach Erwärmen auf 45 °C unter Zugabe der restlichen Ethylendiamin-Lösung wieder löst. Die gelbe Lösung wird filtriert und das Filtrat mit halbkonzentrierter Salzsäure unter Eiskühlung auf einen pH-Wert kleiner 2 gebracht. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Das Filtrat wird erneut mit halbkonzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert kleiner als 2 gebracht und 24 h bei 4 °C gelagert. Es fällt dabei erneut ein gelber Feststoff aus, mit dem wie oben beschrieben verfahren wird. Der Fällungsschritt wird noch ein weiteres Mal durchgeführt und schließlich die vereinigten Feststoffe am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.42 g (14.4 mmol), entspricht 85.2 % der Theorie.

Analytik:

EA: $\text{C}_2\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pd}$ ($237.42 \text{ g mol}^{-1}$)
 ber.: C 10.12 %, H 3.40 %, N 11.80 %, Cl 29.86 %
 gef.: C 10.30 %, H 3.44 %, N 11.87 %, Cl 29.87 %.

5.4.12 Dihydroxido-ethan-1,2-diamin-palladium(II)-Lösung, Pd-en



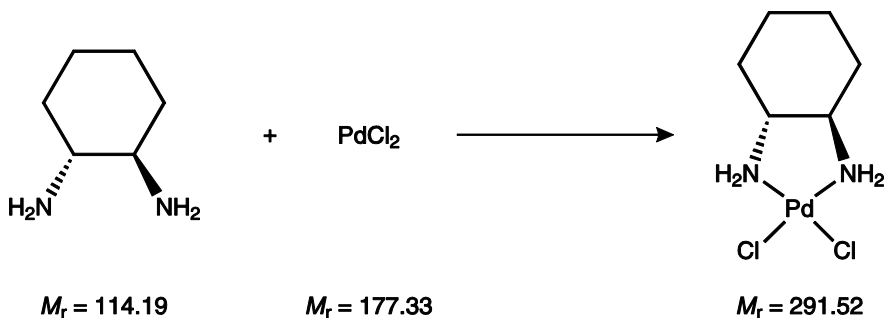
Literatur: Ahlrichs et al., *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 835–844.^[37]

Reagenzien: Dichlorido-ethylendiamin-palladium(II), Silber(I)-oxid, Wasser.

Durchführung: 2.38 g (10.0 mmol) Dichlorido-ethan-1,2-diamin-palladium(II) und 2.87 g (12.4 mmol) Silber(I)-oxid werden unter Schutzgas in 30 mL Wasser suspendiert und 15 min bei 40 °C unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wird unter Schutzgas über eine Schlenkfritte filtriert. Man erhält 30 mL einer 0.3 M wässrigen Dihydroxido-ethylendiamin-palladium(II)-Lösung (Pd-en).

Analytik:

^{13}C -NMR: (D_2O , 68 MHz, 43DH2/2011) $\delta = 46.0$ (2C, CH_2).

5.4.13 Dichlorido-(1*R*,2*R*)-diaminocyclohexan-palladium(II)

Literatur: Kim, *Arch. Pharm. Res.* **1992**, *15*, 336–342.^[126]

Reagenzien: Palladium(II)-chlorid, Kaliumchlorid, (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan, konzentrierte Salzsäure, Wasser, 1 M Natronlauge, 1 M Salzsäure.

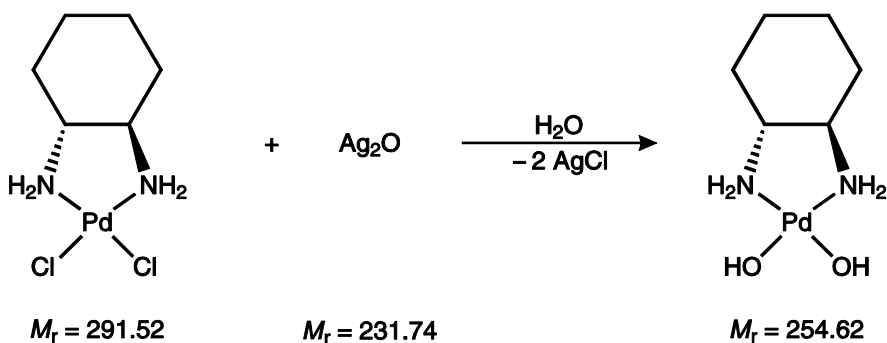
Durchführung: 5.00 g (28.2 mmol) Palladium(II)-chlorid werden in 50 mL Wasser bei 45 °C suspendiert und unter Rühren 4.20 g (56.34 mmol) Kaliumchlorid zugegeben. Es wird solange gerührt bis sich eine braune Lösung gebildet hat. Zu dieser gibt man langsam unter Rühren eine Lösung aus 3.22 g (28.2 mmol) (1*R*,2*R*)-diaminocyclohexan, 5 mL konzentrierter Salzsäure und 95 mL Wasser. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 45 °C gerührt, dann wird der pH-Wert mit 1 M Natronlauge auf pH 7 eingestellt und die Suspension 3 h bei 45 °C gerührt. Während der ersten Stunde wird der pH-Wert fortlaufend kontrolliert und bei Überschreitung von pH 7 mit 1 M Salzsäure erneut angepasst. Am Ende der Reaktionszeit wird der gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 7.70 g (26.4 mmol), entspricht 93.6 % der Theorie.

Analytik:

EA: $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pd}$ ($291.52 \text{ g mol}^{-1}$)
 ber.: C 24.72 %, H 4.84 %, N 9.61 %, Cl 24.32 %
 gef.: C 24.50 %, H 4.77 %, N 9.53 %, Cl 24.23 %.

5.4.14 Dihydroxido-(1*R*,2*R*)-diaminocyclohexan-palladium(II)-Lösung, Pd-chxn



Literatur: Arendt et al., *Carbohydr. Res.* **2009**, 344, 1213–1224.^[43]

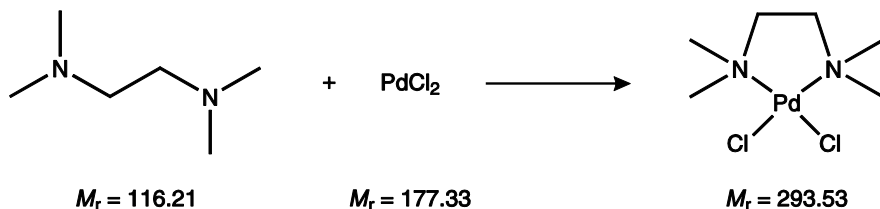
Reagenzien: Dichlorido-cyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamin-palladium(II), Silber(I)-oxid, Wasser.

Durchführung: 2.19 g (7.51 mmol) Dichlorido-cyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamin-palladium(II) und 1.81 g (7.81 mmol) Silber(I)-oxid werden unter Schutzgas in 25 mL Wasser suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird unter Lichtausschluss 3 h bei 40 °C gerührt und dann unter Schutzgas über eine Schlenkfritte filtriert. Man erhält 25 mL einer 0.3 M wässrigen Dihydroxido-(1*R*,2*R*)-diaminocyclohexan-palladium(II)-Lösung (Pd-chxn).

Analytik:

^{13}C -NMR: (D_2O , 100 MHz, 44HES2/2011) δ = 23.7 (2C, γ - CH_2), 33.0 (2C, β - CH_2), 60.2 (2C, α -CH).

5.4.15 Dichlorido-*N,N,N',N'*-tetramethylethan-1,2-diamin-palladium(II)



Literatur: Allscher et al., *Carbohydr. Res.* **2010**, 345, 2381–2389.^[44]

Reagenzien: Palladium(II)-chlorid, *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin, konzentrierte Salzsäure, Wasser.

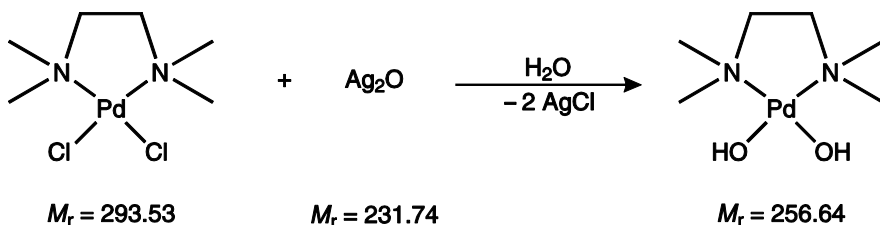
Durchführung: 2.52 g (14.2 mmol) Palladium(II)-chlorid werden in 85 mL Wasser und 2.5 mL konzentrierter Salzsäure gelöst und unter Rühren eine Lösung von 3.27 g (28.1 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin in 90 mL Wasser langsam zugegeben. Nach 15 min Rühren wird der orangefarbene Niederschlag abgenutscht, mit Wasser gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.78 g (12.9 mmol), entspricht 90.9 % der Theorie.

Analytik:

EA: $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pd}$ (293.53 g mol^{-1})
 ber.: C 24.55 %, H 5.49 %, N 9.54 %, Cl 24.16 %
 gef.: C 24.44 %, H 5.28 %, N 9.49 %, Cl 24.13 %.

5.4.16 Dihydroxido-*N,N,N',N'*-tetramethylethan-1,2-diamin-palladium(II)-Lösung, Pd-tmen



Literatur: Allscher et al., *Carbohydr. Res.* **2010**, 345, 2381–2389.^[44]

Reagenzien: Dichlorido-*N,N,N',N'*-tetramethylethan-1,2-diamin-palladium(II), Silber(I)-oxid, Wasser.

Durchführung: 1.56 g (6.73 mmol) Silber(I)-oxid und 1.98 g (6.75 mmol) Dichlorido-*N,N,N',N'*-tetramethylethan-1,2-diamin-palladium(II) werden unter Schutzgas in 15 mL Wasser suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird unter Lichtausschluss 30 min bei 40 °C gerührt und dann unter Schutzgas über eine Schlenkfritte filtriert. Man erhält 15 mL einer 0.45 M wässrigen Dihydroxido-*N,N,N',N'*-tetramethylethan-1,2-diamin-palladium(II)-Lösung (Pd-tmen).

Analytik:

^{13}C -NMR: (D_2O , 100 MHz, 01HES10/2012) $\delta = 50.2$ (4C, CH_3), 62.1 (2C, CH_2).

5.5 Darstellung und Charakterisierung der Palladiumkomplexe

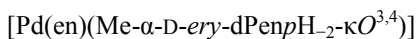
5.5.1 Allgemeine Darstellung der Komplexe in Lösung

Das entsprechende Kohlenhydrat wird in 1–2 mL 0.15–0.45 M Pd-L (L = en, chxn, tmen) gelöst, so dass sich ein molares Verhältnis von Kohlenhydrat zu Palladium von 1:1.2 bzw. 1:3 ergibt. Die Lösungen werden mindestens 2 h unter Eiskühlung gerührt und im Anschluss bis zur Messung der NMR-Spektren eingefroren.

5.5.2 Palladiumkomplexe mit 2-Deoxyzuckern

5.5.2.1 Methyl-2-deoxy- α -D-erythro-pentopyranosid

Umsetzung in Pd-en:

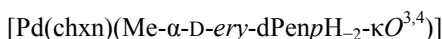


$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 12HES7/2011) δ = 1.86 (ddd, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 12.0 Hz, $^3J_{2a,3}$ 5.2 Hz), 2.10 (ddd, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 10.4 Hz), 3.23 (ddd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 4.1 Hz), 3.42 (s, 3H, OMe), 3.47 (dd, 1H, H5a, $^2J_{5a,5b}$ 12.6 Hz), 3.52–3.55 (m, 1H, H4, $^3J_{4,5a}$ 1.7 Hz, $^3J_{4,5b}$ 2.5 Hz), 3.68 (dd, 1H, H5b), 4.28 (dd, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 2.1 Hz, $^3J_{1,2b}$ 9.2 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 11HES8/2011) δ = 37.2 (C2), 56.8 (OMe), 65.9 (C5), 76.7 (C3), 77.3 (C4), 102.1 (C1).

2D-NMR: 12HES8/2011 COSY, 12HES9/2011 HMQC.

Umsetzung in Pd-chxn:



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 13H1/2011) δ = 1.88–1.92 (sp, 1H, H2a, $^3J_{2a,3}$ 5.3 Hz), 2.12–2.20 (m, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 10.7 Hz), 3.23–3.28 (m, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 4.4 Hz), 3.47 (s, 3H, OMe), 3.51 (dd, 1H, H5a,

5 Experimenteller Teil

$^2J_{5a,5b}$ 12.8 Hz), 3.58–3.59 (m, 1H, H4, $^3J_{4,5a}$ 1.5 Hz, $^3J_{4,5b}$ 2.0 Hz), 3.71 (dd, 1H, H5b), 4.31 (dd, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 2.0 Hz, $^3J_{1,2b}$ 9.5 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 13H2/2011) δ = 37.2 (C2), 56.8 (OMe), 66.1 (C5), 76.6 (C3), 77.3 (C4), 102.2 (C1).

Umsetzung in Pd-tmen:

$[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{Me-}\alpha\text{-D-ery-dPenpH-}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$

$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 500 MHz, dh49501/2011) δ = 1.88 (ddd, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 12.1 Hz, $^3J_{2a,3}$ 5.0 Hz), 2.31–2.38 (m, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 10.6 Hz), 3.07–3.11 (m, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 4.3 Hz), 3.39–3.42 (sp, 1H, H5a, $^2J_{5a,5b}$ 12.8 Hz), 3.42 (s, 3H, OMe), 3.54–3.56 (m, 1H, H4, $^3J_{4,5b}$ 1.7 Hz), 3.69 (dd, 1H, H5b), 4.27 (dd, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 1.7 Hz, $^3J_{1,2b}$ 9.6 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 11HES10/2011) δ = 37.4 (C2), 56.8 (OMe), 66.2 (C5), 76.8 (C3), 77.1 (C4), 102.2 (C1).

5.5.2.2 Methyl-2-deoxy- β -D-erythro-pentopyranosid

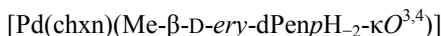
Umsetzung in Pd-en:

$[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\beta\text{-D-ery-dPenpH-}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$

$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 13H3/2011) δ = 1.76–1.82 (m, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 13.4 Hz, $^3J_{2a,3}$ 4.8 Hz), 2.28–2.35 (m, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 3.5 Hz), 3.32 (s, 3H, OMe), 3.42–3.47 (m, 1H, H3), 3.56–3.59 (sp, 1H, H5a), 3.57–3.59 (sp, 1H, H4), 3.71–3.75 (m, 1H, H5b), 4.86 (dd, 1H, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 11HES9/2011) δ = 35.5 (C2), 55.5 (OMe), 63.3 (C5), 73.4 (C3), 77.5 (C4), 100.1 (C1).

Umsetzung in Pd-chxn:

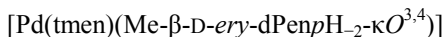


¹H-NMR: (D₂O, 400 MHz, 09HES9/2011) δ = 1.74 (ddd, 1H, H2a, ²J_{2a,2b} 13.5 Hz, ³J_{2a,3} 5.0 Hz), 2.28–2.33 (sp, 1H, H2b), 3.27 (s, 3H, OMe), 3.32–3.38 (m, 1H, H3), 3.49 (dd, 1H, H5a, ²J_{5a,5b} 12.1 Hz), 3.53–3.57 (m, 1H, H4, ³J_{4,5b} 3.3 Hz, ³J_{4,5a} 1.7 Hz), 3.68 (dd, 1H, H5b), 4.82 (m, 1H, H1, ³J_{1,2a} 2.8 Hz, ³J_{1,2b} 3.0 Hz).

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 08HES2/2011) δ = 35.5 (C2), 55.4 (OMe), 63.1 (C5), 73.0 (C3), 77.6 (C4), 100.1 (C1).

2D-NMR: 09HES10/2011 COSY, 09HES11/2011 HMQC.

Umsetzung in Pd-tmen:



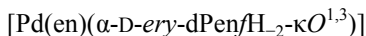
¹H-NMR: (D₂O, 400 MHz, 09HES6/2011) δ = 1.75 (ddd, 1H, H2a, ²J_{2a,2b} 13.5 Hz, ³J_{2a,3} 4.7 Hz), 2.40–2.49 (m, 1H, H2b, ³J_{2b,3} 10.2 Hz), 3.27 (s, 3H, OMe), 3.27–3.31 (m, 1H, H3), 3.53–3.55 (m, 1H, H4, ³J_{4,5b} 3.3 Hz, ³J_{4,5a} 2.5 Hz), 3.60 (dd, 1H, H5b, ²J_{5b,5a} 12.4 Hz), 3.66 (dd, 1H, H5a), 4.85 (m, 1H, H1, ³J_{1,2a} 3.0 Hz, ³J_{1,2b} 3.3 Hz).

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 08HES2-2/2011) δ = 35.4 (C2), 55.5 (OMe), 63.3 (C5), 73.1 (C3), 77.6 (C4), 100.2 (C1).

2D-NMR: 09HES7/2011 COSY, 09HES8/2011 HMQC.

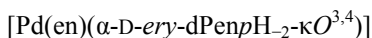
5.5.2.3 2-Deoxy-D-erythro-pentose

Umsetzung in Pd-en:



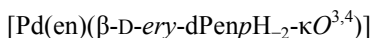
¹H-NMR: (D₂O, 500 MHz, dh3601/2008) δ = (d, 1H, H2b, ²J_{2b,2a} 13.2 Hz, ³J_{2b,3} <1 Hz), 1.95 (m, 1H, H2a, ³J_{2a,3} 5.0 Hz), 3.31 (d, 1H, H3, ³J_{3,4} <1 Hz), 3.34–3.37 (m, 2H, H5), 4.02 (t, 1H, H4, ³J_{4,5} 5.2 Hz), 4.73 (d, 1H, H1, ³J_{1,2b} <1 Hz, ³J_{1,2a} 4.4 Hz).

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 46HES17/2008) δ = 45.6 (C2), 62.9 (C5), 71.8 (C3), 88.8 (C4), 100.2 (C1).



¹H-NMR: (D₂O, 500 MHz, dh3601/2008) δ = 1.83 (ddd, 1H, H2a, ²J_{2a,2b} 12.3 Hz, ³J_{2a,3} 4.7 Hz), 2.01–2.10 (sp, 1H, H2b), 4.59 (dd, 1H, H1, ³J_{1,2a} 1.9 Hz, ³J_{1,2b} 8.5 Hz).

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 46HES17/2008) δ = 38.1 (C2), 65.3 (C5), 76.9 (C3), 77.0 (C4), 94.5 (C1).

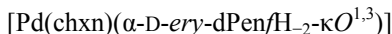


¹H-NMR: (D₂O, 500 MHz, dh3601/2008) δ = 1.65–1.70 (m, 1H, H2a, ²J_{2a,2b} 13.5 Hz, ³J_{2a,3} 4.7 Hz), 2.01–2.10 (sp, 1H, H2b), 3.61–3.65 (m, 1H, H3), 5.13 (dd, 1H, H1, ³J_{1,2a} 5.6 Hz, ³J_{1,2b} 2.8 Hz).

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 46HES17/2008) δ = 37.2 (C2), 64.4 (C5), 75.2 (C3), 76.9 (C4), 92.8 (C1).

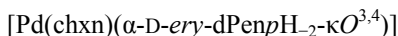
2D-NMR: dh3607pfg_dqf/2008 COSY, dh38608Q/2008 HMQC.

Umsetzung in Pd-chxn:



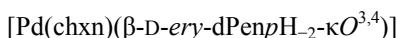
¹H-NMR: (D₂O, 500 MHz, dh5201/2008) δ = 1.51 (d, 1H, H2b, ²J_{2b,2a} 13.20 Hz, ³J_{2b,3} <1 Hz), 2.00 (dt, 1H, H2b, ³J_{2a,3} 4.7 Hz), 3.36 (d, 1H, H3, ³J_{3,4} <1 Hz), 3.39–3.42 (m, 2H, H5), 4.09 (t, 1H, H4, ³J_{4,5} 5.5 Hz), 4.78 (sp, 1H, H1, ³J_{1,2a} 4.7 Hz, ³J_{1,2b} <1 Hz).

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 49HES17/2008) δ = 45.5 (C2), 63.0 (C5), 71.9 (C3), 88.8 (C4), 100.3 (C1).



¹H-NMR: (D₂O, 500 MHz, dh5201/2008) δ = 1.87 (sp, 1H, H2a), 2.10–2.16 (m, 1H, H2b), 3.28–3.32 (m, 1H, H3), 4.62 (dd, 1H, H1, ³J_{1,2a} 1.6 Hz, ³J_{1,2b} 8.9 Hz).

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 49HES17/2008) δ = 38.3 (C2), 65.7 (C5), 77.0 (C3, C4), 94.6 (C1).

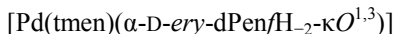


¹H-NMR: (D₂O, 500 MHz, dh5201/2008) δ = 1.73 (dt, 1H, H2a, ²J_{2a,2b} 13.8 Hz, ³J_{2a,3} 5.0 Hz), 3.61–3.64 (m, 1H, H3), 5.20 (dd, 1H, H1, ³J_{1,2a} 5.0 Hz, ³J_{1,2b} 3.0 Hz).

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 49HES17/2008) δ = 36.9 (C2), 64.2 (C5), 74.6 (C3), 76.9 (C4), 92.8 (C1).

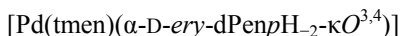
2D-NMR: dh5207pfg_dfq/2008 COSY, dh5208Q/2008 HMQC.

Umsetzung in Pd-tmen:



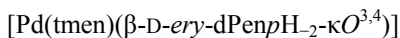
¹H-NMR: (D₂O, 500 MHz, dh10_201/2008) δ = 1.48 (d, 1H, H2b, ²J_{2b,2a} 13.2 Hz, ³J_{2b,3} <1 Hz), 1.92 (dt, 1H, H2a, ³J_{2a,3} 4.7 Hz), 3.25–3.28 (sp, 1H, H3, ³J_{3,4} <1 Hz), 3.39–3.42 (m, 2H, H5), 4.31 (t, 1H, H4, ³J_{4,5} 5.1 Hz), 4.73 (d, 1H, H1, ³J_{1,2a} 4.7 Hz, ³J_{1,2b} <1 Hz).

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 41HES13/2008) δ = 45.1 (C2), 63.1 (C5), 73.3 (C3), 88.6 (C4), 101.7 (C1).



¹H-NMR: (D₂O, 500 MHz, dh10_201/2008) δ = 1.76–1.79 (m, 1H, H2a, ²J_{2a,2b} 13.7 Hz, ³J_{2a,3} 3.0 Hz), 2.02 (ddd, 1H, H2b, ³J_{2b,3} 6.6 Hz), 3.24–3.26 (m, 1H, H4, ³J_{4,5a} 4.4 Hz, ³J_{4,5b} 5.6 Hz), 3.64 (dd, 1H, H5a, ²J_{5a,5b} 12.1 Hz), 3.90 (dd, 1H, H5b), 4.87 (dd, 1H, H1, ³J_{1,2a} 2.5 Hz, ³J_{1,2b} 4.4 Hz).

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 41HES13/2008) δ = 35.4 (C2), 63.3 (C5), 75.6 (C4), 77.0 (C3), 93.7 (C1).



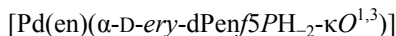
¹H-NMR: (D₂O, 500 MHz, dh10_201/2008) δ = 1.89–1.94 (m, 1H, H2a, ²J_{2a,2b} 13.5 Hz), 2.23 (ddd, 1H, H2b, ³J_{2b,3} 8.0 Hz), 3.37–3.39 (m, 1H, H4, ³J_{4,5a} 3.3 Hz, ³J_{4,5b} 5.5 Hz), 3.52–3.57 (m, 1H, H3, ³J_{3,4} 1.9 Hz), 3.77 (dd, 1H, H5a, ²J_{5a,5b} 12.1 Hz), 3.90 (dd, 1H, H5b), 5.23 (dd, 1H, H1, ³J_{1,2a} 5.0 Hz, ³J_{1,2b} 3.0 Hz).

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 41HES13/2008) δ = 36.8 (C2), 64.4 (C5), 74.3 (C3), 77.1 (C4), 92.8 (C1).

2D-NMR: dh10_207pfg_dfq/2008, dh10_208Q/2008 HMQC.

5.5.2.4 2-Deoxy-D-erythro-pentofuranose-5-phosphat

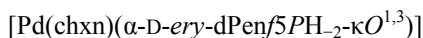
Umsetzung in Pd-en:



$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 43HES2/2010) $\delta = 45.1$ (C2), 65.0 (C5), 71.8 (C3), 88.0 (C4), 100.3 (C1).

$^{31}\text{P-NMR}$: (D_2O , 162 MHz, 43HES3/2010) $\delta = 5.7$.

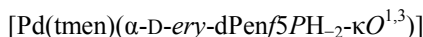
Umsetzung in Pd-chxn:



$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 68 MHz, 48DH2/2010) $\delta = 45.1$ (C2), 65.0 (C5), 71.9 (C3), 88.1 (C4), 100.4 (C1).

$^{31}\text{P-NMR}$: (D_2O , 109 MHz, 48DH3/2010) $\delta = 5.8$.

Umsetzung in Pd-tmen:

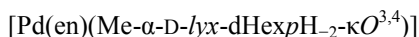


$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 43H1/2010) $\delta = 44.9$ (C2), 65.3 (C5), 73.2 (C3), 87.9 (C4), 101.9 (C1).

$^{31}\text{P-NMR}$: (D_2O , 162 MHz, 43H2/2010) $\delta = 5.8$.

5.5.2.5 Methyl-2-deoxy- α -D-lyxo-hexopyranosid

Umsetzung in Pd-en:



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 27HES1/2011) $\delta = 1.81$ (dd, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 5.6 Hz), 2.47 (ddd, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 13.3 Hz, $^3J_{2a,3}$ 11.5 Hz), 3.23–

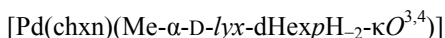
5 Experimenteller Teil

3.29 (sp, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 3.6 Hz), 3.27 (s, 3H, OMe), 3.54–3.61 (m, 2H, H6), 3.63 (d, 1H, H4, $^3J_{4,5} < 1$ Hz), 3.66–3.69 (m, 1H, H5), 4.90 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 3.3 Hz, $^3J_{1,2b} < 1$ Hz).

^{13}C -NMR: (D_2O , 100 MHz, 25HES4/2011) δ = 35.1 (C2), 54.8 (OMe), 63.5 (C6), 70.4 (C5), 74.1 (C3), 78.5 (C4), 99.6 (C1).

2D-NMR: 27HES2/2011 COSY, 27HES3/2011 HMQC.

Umsetzung in Pd-chxn:

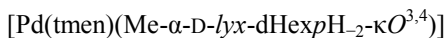


^1H -NMR: (D_2O , 400 MHz, 32HES4/2011) δ = 1.80 (dd, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 5.6 Hz), 2.46 (ddd, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 13.1 Hz, $^3J_{2a,3}$ 11.7 Hz), 3.22–3.27 (sp, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 3.9 Hz), 3.26 (s, 3H, OMe), 3.53–3.58 (m, 2H, H6), 3.63 (d, 1H, H4, $^3J_{4,5} < 1$ Hz), 3.65–3.67 (m, 1H, H5), 4.88–4.89 (m, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 3.6 Hz, $^3J_{1,2b} < 1$ Hz).

^{13}C -NMR: (D_2O , 100 MHz, 32HES5/2011) δ = 34.9 (C2), 54.7 (OMe), 63.3 (C6), 70.3 (C5), 73.9 (C3), 78.4 (C4), 99.5 (C1).

2D-NMR: 32HES6/2011 COSY, 32HES7/2011 HMQC.

Umsetzung in Pd-tmen:



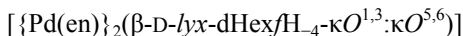
^1H -NMR: (D_2O , 400 MHz, 28HES15/2011) δ = 1.86 (dd, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 5.6 Hz), 2.72–2.85 (m, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 13.3 Hz), 3.16–3.21 (m, 1H, H3), 3.26 (s, 3H, OMe), 3.59–3.61 (m, 1H, H5), 3.59–3.71 (sp, 2H, H6), 3.70–3.71 (m, 1H, H4), 4.92 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 2.8 Hz, $^3J_{1,2b} < 1$ Hz).

^{13}C -NMR: (D_2O , 100 MHz, 25HES1/2011) δ = 35.3 (C2), 54.9 (OMe), 63.8 (C6), 69.7 (C5), 74.1 (C3), 78.9 (C4), 99.7 (C1).

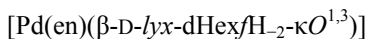
2D-NMR: 28HES16/2011 COSY, 28HES17/2011 HMQC.

5.5.2.6 2-Deoxy-D-lyxo-hexose

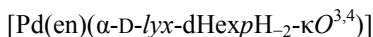
Umsetzung in Pd-en:



- ¹H-NMR: (D₂O, 400 MHz, 45HES7/2008) δ = 1.40 (d, 1H, H2a, ²J_{2a,2b} 13.2 Hz, ³J_{2a,3} <1 Hz), 1.86–1.91 (m, 1H, H2b, ³J_{2b,3} 4.7 Hz), 3.06 (dd, 1H, H6a, ²J_{6a,6b} 9.3 Hz), 3.19–3.23 (m, 1H, H6b), 3.23–3.28 (m, 1H, H5, ³J_{5,6a} 3.0 Hz), 3.33 (d, 1H, H3, ³J_{3,4} <1 Hz), 3.95 (d, 1H, H4, ³J_{4,5} 5.5 Hz), 4.69 (d, 1H, H1, ³J_{1,2a} <1 Hz, ³J_{1,2b} 4.4 Hz).
- ¹³C-NMR: (D₂O, 68 MHz, 19DH2/2009) δ = 45.6 (C2), 72.9 (C3), 73.1 (C6), 82.5 (C5), 89.0 (C4), 99.6 (C1).

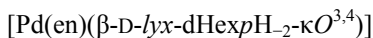


- ¹H-NMR: (D₂O, 500 MHz, dh3801/2008) δ = 1.41 (d, 1H, H2a, ³J_{2a,2b} 12.9 Hz, ²J_{2a,3} <1 Hz), 1.93–1.96 (m, 1H, H2b, ³J_{2b,3} 5.0 Hz), 3.35 (d, 1H, H3, ³J_{3,4} <1 Hz), 3.48–3.52 (sp, 1H, H5), 3.93 (d, 1H, H4, ³J_{4,5} 3.6 Hz), 4.72 (d, 1H, H1, ³J_{1,2a} <1 Hz, ³J_{1,2b} 4.4 Hz).
- ¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 46HES30/2008) δ = 63.8 (C6), 72.8 (C5), 72.9(C3), 88.6 (C4), 100.4 (C1).



- ¹H-NMR: (D₂O, 500 MHz, dh3801/2008) δ = 1.73 (dd, 1H, H2b, ³J_{2b,3} 5.5 Hz), 2.37–2.43 (m, 1H, H2a, ²J_{2a,2b} 12.9 Hz), 3.26–3.30 (sp, 1H, H3, ³J_{3,4} 3.3 Hz), 3.57 (d, 1H, H4, ³J_{4,5} <1 Hz), 3.80–3.83 (m, 1H, H5), 5.31 (d, 1H, H1, ³J_{1,2a} 3.3 Hz, ³J_{1,2b} <1 Hz).
- ¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 46HES30/2008) δ = 35.8 (C2), 63.4 (C6), 70.3 (C5), 73.8 (C3), 78.6 (C4), 92.6 (C1).

5 Experimenteller Teil



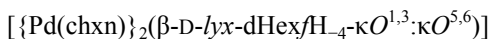
$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 500 MHz, dh3801/2008) δ = 1.81–1.85 (sp, 1H, H2b), 2.12–2.19 (m, 1H, H2a), 3.09–3.14 (m, 1H, H3), 3.39–3.43 (sp, 1H, H5), 3.48–3.52 (sp, 1H, H4), 4.58 (dd, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 8.5 Hz, $^3J_{1,2b}$ 1.4 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 46HES30/2008) δ = 38.6 (C2), 63.1 (C6), 75.0 (C5), 78.0 (C3 & C4), 94.7 (C1).

2D-NMR: 3:1 Umsetzung: 46HES7/2008 COSY, 46HES8/2008 HMQC.

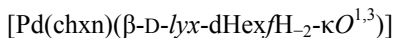
1:1 Umsetzung: dh3807pfg_dqf/2008 COSY, dh3808Q/2008 HMQC.

Umsetzung in Pd-chxn:



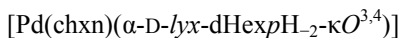
$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 44H3/2011) δ = 1.41 (d, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 13.0 Hz, $^3J_{2a,3}$ <1 Hz), 3.06–3.10 (m, 1H, H6a), 3.17–3.24 (sp, 2H, H5 & H6b), 3.37 (d, 1H, H3, $^3J_{2b,3}$ 4.8 Hz, $^3J_{3,4}$ <1 Hz), 4.00 (d, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 5.7 Hz), 4.71 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ <1 Hz, $^3J_{1,2b}$ 4.2 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 44H4/2011) δ = 45.4 (C2), 72.9 (C3 & C6), 82.5 (C5), 89.3 (C4), 99.7 (C1).

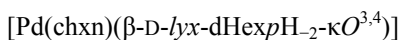


$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 45H7/2011) δ = 1.50 (d, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 13.2 Hz, $^3J_{2a,3}$ <1 Hz), 2.01 (dt, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 4.8 Hz), 3.39 (d, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ <1 Hz), 4.04 (d, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 3.7 Hz), 4.79–4.81 (sp, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ <1 Hz, $^3J_{1,2b}$ 4.8 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 44H2/2011) δ = 45.9 (C2), 63.7 (C6), 72.8 (C5), 73.0 (C3), 88.6 (C4), 100.5 (C1).

5 Experimenteller Teil

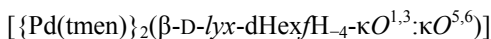


- $^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 45H7/2011) $\delta = 1.82$ (dd, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 5.4 Hz), 2.45–2.53 (m, 1H, H2a), 3.33–3.37 (sp, 1H, H3), 5.39 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 2.9 Hz, $^3J_{1,2b} < 1$ Hz).
- $^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 44H2/2011) $\delta = 35.7$ (C2), 63.4 (C6), 70.3 (C5), 73.8 (C3), 78.6 (C4), 92.6 (C1).



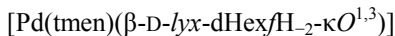
- $^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 45H7/2011) $\delta = 1.89\text{--}1.92$ (sp, 1H, H2b), 2.21–2.23 (sp, 1H, H2a), 3.65–3.67 (m, 1H, H3), 3.88–3.91 (m, 1H, H5), 4.65 (dd, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 10.0 Hz, $^3J_{1,2b}$ 1.2 Hz).
- $^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 44H2/2011) $\delta = 38.9$ (C2), 63.1 (C6), 75.0 (C5), 77.9 (C3 & C4), 94.8 (C1).
- 2D-NMR: 3:1 Umsetzung: 44HES23/2008 COSY, 44HES24/2008 HMQC.
1:1 Umsetzung: 45H8 /2011 COSY, 45H9/2011 HMQC.

Umsetzung in Pd-tmen:

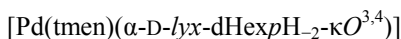


- $^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 41HES7/2008) $\delta = 1.45$ (d, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 12.9 Hz, $^3J_{2a,3} < 1$ Hz), 1.86 (dt, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 4.4 Hz), 2.98–3.02 (m, 1H, H5), 3.08–3.14 (m, 2H, H6), 3.46 (d, 1H, H3, $^3J_{3,4} < 1$ Hz), 4.41 (d, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 6.9 Hz), 4.64 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2a} < 1$ Hz, $^3J_{1,2b}$ 4.1 Hz).
- $^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 68 MHz, 19DH4/2009) $\delta = 45.5$ (C2), 73.5 (C3), 72.5 (C6), 82.3 (C5), 90.7 (C4), 100.8 (C1).

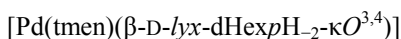
5 Experimenteller Teil



- ¹H-NMR: (D₂O, 500 MHz, dh3_201/2008) δ = 1.44 (d, 1H, H2a, ²*J*_{2a,2b} 12.9 Hz, ³*J*_{2a,3} <1 Hz), 1.90–1.95 (sp, 1H, H2b, ³*J*_{2b,3} 5.0 Hz), 3.33 (d, 1H, H3, ³*J*_{3,4} <1 Hz), 3.55–3.59 (sp, 1H, H5), 4.25 (d, 1H, H4, ³*J*_{4,5} 3.0 Hz), 4.73 (d, 1H, H1, ³*J*_{1,2a} <1 Hz, ³*J*_{1,2b} 4.4 Hz).
- ¹³C-NMR: (D₂O, 125 MHz, dh3_202/2008) δ = 45.6 (C2), 63.9 (C6), 73.0 (C5), 74.5 (C3), 88.3 (C4), 102.0 (C1).



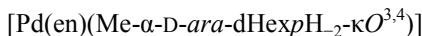
- ¹H-NMR: (D₂O, 500 MHz, dh3_201/2008) δ = 1.81–1.87 (sp, 1H, H2b), 2.70–2.76 (sp, 1H, H2a), 3.24–3.27 (m, 1H, H3), 3.68–3.71 (sp, 1H, H4), 3.76–3.79 (m, 1H, H5), 5.37–5.38 (m, 1H, H1).
- ¹³C-NMR: (D₂O, 125 MHz, dh3_202/2008) δ = 35.9 (C2), 63.5 (C6), 69.5 (C5), 73.8 (C3), 79.0 (C4), 92.6 (C1).



- ¹H-NMR: (D₂O, 500 MHz, dh3_201/2008) δ = 1.90–1.95 (sp, 1H, H2a), 3.07–3.11 (m, 1H, H3), 3.38–3.40 (m, 1H, H5), 4.63–4.66 (sp, 1H, H1).
- ¹³C-NMR: (D₂O, 125 MHz, dh3_202/2008) δ = 39.1 (C2), 63.9 (C6), 74.3 (C5), 78.0 (C3 & C4), 94.6 (C1).
- 2D-NMR: 3:1 Umsetzung: 41HES8/2008 COSY, 41HES9/2008 HMQC.
1:1 Umsetzung: dh3_207pfg_dfq/2008 COSY, dh3_208Q/2008 HMQC.

5.5.2.7 Methyl-2-deoxy- α -D-arabino-hexopyranosid

Umsetzung in Pd-en:

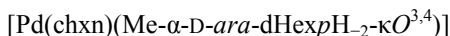


$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 38HES4/2009) δ = 1.48–1.55 (m, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 12.9 Hz), 1.94 (dd, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 4.5 Hz), 2.82–2.88 (m, 1H, H4), 3.28 (s, 3H, OMe), 3.43–3.50 (sp, 2H, H3 & H5, $^3J_{3,4}$ 9.1 Hz), 3.54–3.62 (m, 1H, H6a), 3.78–3.82 (m, 1H, H6b), 4.71 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 3.6 Hz, $^3J_{1,2b}$ <1 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 25HES5/2011) δ = 39.3 (C2), 54.9 (OMe), 61.7 (C6), 75.6 (C5), 78.2 (C3), 81.1 (C4), 99.2 (C1).

2D-NMR: 28HES11/2011 COSY, 28HES12/2011 HMQC.

Umsetzung in Pd-chxn:

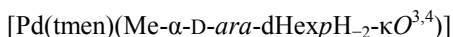


$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 32HES8/2011) δ = 1.44–1.48 (m, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 12.6 Hz), 1.85–1.90 (sp, 1H, H2b), 2.77 (t, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 9.3 Hz), 3.23 (s, 3H, OMe), 3.39–3.45 (sp, 2H, H3 & H5, $^3J_{3,4}$ 9.3 Hz), 3.48–3.52 (sp, 1H, H6a), 3.74–3.78 (sp, 1H, H6b), 4.66 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 3.3 Hz, $^3J_{1,2b}$ <1 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 28HES1/2011) δ = 39.4 (C2), 55.0 (OMe), 75.7 (C5), 78.2 (C3), 81.2 (C4), 99.3 (C1).

2D-NMR: 32HES10/2011 COSY, 32HES11/2011 HMQC.

Umsetzung in Pd-tmen:



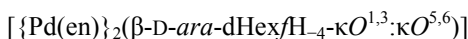
$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 28HES13/2011) δ = 1.47–1.54 (m, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 12.9 Hz), 1.96 (dd, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 4.0 Hz), 2.81–2.88 (m, 1H, H4), 3.26 (s, 3H, OMe), 3.49–3.55 (sp, 2H, H3 & H5, $^3J_{5,6a}$

5 Experimenteller Teil

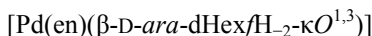
6.3 Hz, $^3J_{5,6b}$ 1.9 Hz), 3.61 (dd, 1H, H6a, $^2J_{6a,6b}$ 12.1 Hz), 3.77 (dd, 1H, H6b), 4.67 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 2.2 Hz, $^3J_{1,2b}$ <1 Hz).
 $^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 25HES2/2011) δ = 39.6 (C2), 54.8 (OMe), 61.4 (C6), 75.1 (C5), 78.2 (C3), 81.0 (C4), 99.0 (C1).
 $^{2\text{D-NMR}}$: 28HES14/2011 HMQC.

5.5.2.8 2-Deoxy- α -D-arabino-hexose

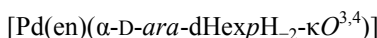
Umsetzung in Pd-en:



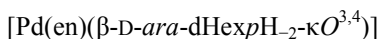
$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 45HES4/2008) δ = 1.96–1.98 (m, 1H, H2a), 3.34 (dd, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 8.5 Hz), 3.42–3.44 (sp, 2H, H3 & H6a, $^3J_{3,4}$ 2.8 Hz, $^2J_{6a,6b}$ 10.0 Hz), 3.57 (dd, 1H, H6b), 4.36–4.41 (sp, 1H, H5, $^3J_{5,6b}$ 3.7 Hz), 4.58 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 4.4 Hz, $^3J_{1,2b}$ <1 Hz)
 $^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 45HES5/2008) δ = 69.8 (C3), 75.2 (C6), 79.5 (C5), 85.8 (C4), 99.6 (C1).



$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 18HES1/2009) δ = 64.7 (C6), 70.1 (C3), 71.7 (C5), 83.1 (C4), 100.0 (C1).



$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 18HES1/2009) δ = 40.1 (C2), 61.7 (C6), 75.6 (C5), 77.8 (C3), 81.4 (C4), 92.2 (C1).

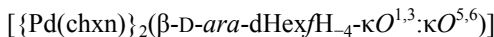


$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 18HES1/2009) δ = 42.0 (C2), 62.0 (C6), 77.2 (C5), 81.4 (C3 & C4), 95.2 (C1).

5 Experimenteller Teil

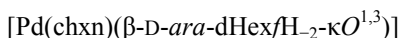
2D-NMR: 3:1 Umsetzung: 46HES4/2008 COSY, 46HES5/2008 HMQC.

Umsetzung in Pd-chxn:



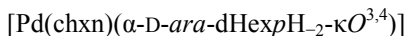
$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 45H1/2011) δ = 1.99–2.02 (sp, 1H, H2b), 3.40 (dd, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 8.6 Hz), 3.43–3.47 (sp, 2H, H3 & H6a, $^3J_{3,4}$ 2.9 Hz, $^2J_{6a,6b}$ 10.2 Hz), 3.61 (dd, 1H, H6b), 4.39 (td, 1H, H5, $^3J_{5,6a}$ 3.6 Hz, $^3J_{5,6b}$ 3.6 Hz), 4.62 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ <1 Hz, $^3J_{1,2b}$ 4.8 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 45H2/2011) δ = 69.7 (C3), 75.1 (C6), 79.3 (C5), 85.7 (C4), 99.6 (C1).

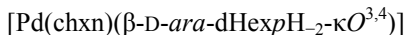


$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 45HES1/2011) δ = 1.95–2.05 (sp, 1H, H2b), 3.36–3.38 (sp, 1H, H4), 3.53–3.57 (sp, 1H, H3), 4.00 (dd, 1H, H6b, $^3J_{6a,6b}$ 11.8 Hz), 4.06–4.65 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6b}$ 3.0 Hz), 4.66 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ <1 Hz, $^3J_{1,2b}$ 4.7 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 45HES2/2011) δ = 64.6 (C6), 69.9 (C3), 71.5 (C5), 83.1 (C4), 100.0 (C1).



$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 45HES2/2011) δ = 39.6 (C2), 61.6 (C6), 75.5 (C5), 77.7 (C3), 81.2 (C4), 92.2 (C1).

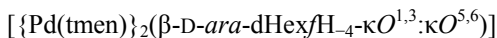


$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 45HES2/2011) δ = 41.6 (C2), 61.9 (C6), 77.2 (C5), 81.2 (C3 & C4), 95.2 (C1).

5 Experimenteller Teil

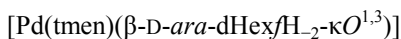
2D-NMR: 3:1 Umsetzung: 48H4/2011 COSY, 48H3/2011 HMQC.
1:1 Umsetzung: 45HES3/2011 COSY, 45HES4/2011 HMQC.

Umsetzung in Pd-tmen:



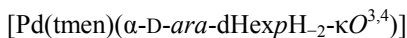
$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 500 MHz, dh6201/2008) δ = 1.98–2.00 (m, 1H, H2b), 3.34 (dd, 1H, H6a, $^2J_{6a,6b}$ 10.2 Hz), 3.40–3.44 (m, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 2.8 Hz), 3.53 (dd, 1H, H6b), 3.79 (dd, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 9.1 Hz), 4.52 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ <1 Hz, $^3J_{1,2b}$ 4.4 Hz), 4.53–4.56 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6a}$ 5.8 Hz, $^3J_{5,6b}$ 3.6 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 65 MHz, 19DH2/2009) δ = 71.1 (C3), 74.0 (C6), 79.9 (C5), 85.3 (C4), 100.3 (C1).



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 500 MHz, dh2330101/2009) δ = 3.71–3.75 (sp, 1H, H5), 4.59 (dd, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 4.5 Hz).

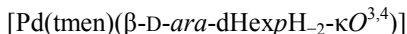
$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 29HES3/2009) δ = 64.7 (C6), 71.1 (C3), 73.1 (C5), 82.8 (C4), 101.2 (C1).



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 500 MHz, dh2330101/2009) δ = 1.48–1.52 (m, 1H, H2a), 1.90–1.92 (m, 1H, H2b, $^2J_{2a,2b}$ 12.4 Hz), 2.78–2.90 (sp, 1H, H4), 3.57–3.61 (sp, 1H, H3), 3.67–3.71 (sp, 1H, H5), 5.12 (m, 1H, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 29HES3/2009) δ = 40.4 (C2), 75.2 (C5), 78.0 (C3), 81.5 (C4), 92.2 (C1).

5 Experimenteller Teil



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 500 MHz, dh2330101/2009) δ = 1.28–1.34 (m, 1H, H2a), 1.97–2.00 (m, 1H, H2b), 2.78–2.90 (sp, 1H, H4), 3.22–3.25 (m, 1H, H5), 3.39–3.46 (sp, 1H, H3), 4.70 (m, 1H, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 29HES3/2009) δ = 42.4 (C2), 77.0 (C5), 81.5 (C3 & C4), 95.1 (C1).

2D-NMR: 3:1 Umsetzung: dh6_207pfg_dqf/2008 COSY,
dh6_208Q/2008 HMQC.
1:1 Umsetzung: dh23307pfg_dfq/2009 COSY,
dh23308Q/2009 HMQC.

5.5.2.9 2-Deoxy-D-arabino-hexose-6-phosphat

Umsetzung in Pd-en:



$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 40H3/2009) δ = 39.9 (C2), 63.9 (C6), 74.8 (C5), 77.9 (C3), 81.1 (C4), 92.3 (C1).

$^{31}\text{P-NMR}$: (D_2O , 162 MHz, 40H2/2009) δ = 5.6.



$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 40H3/2009) δ = 41.8 (C2), 64.4 (C6), 76.4 (C5), 81.2 (C3) 81.3 (C4), 95.1 (C1).

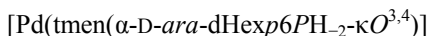
$^{31}\text{P-NMR}$: (D_2O , 162 MHz, 40H2/2009) δ = 5.6.



$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 40H3/2009) δ = 83.2 (C4), 100.0 (C1).

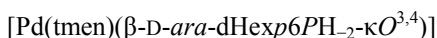
$^{31}\text{P-NMR}$: (D_2O , 162 MHz, 40H2/2009) δ = 5.6.

Umsetzung in Pd-tmen:



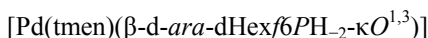
^{13}C -NMR: (D_2O , 100 MHz, 18HES5/2010) $\delta = 40.3$ (C2), 64.1 (C6), 75.0 (C5), 78.2 (C3), 81.4 (C4), 92.1 (C1).

^{31}P -NMR: (D_2O , 162 MHz, 18HES6/2010) $\delta = 5.9$.



^{13}C -NMR: (D_2O , 100 MHz, 18HES5/2010) $\delta = 42.3$ (C2), 64.5 (C6), 76.7 (C5), 81.5 (C3), 81.7 (C4), 94.9 (C1).

^{31}P -NMR: (D_2O , 162 MHz, 18HES6/2010) $\delta = 5.9$.



^{13}C -NMR: (D_2O , 100 MHz, 18HES5/2010) $\delta = 46.2$ (C2), 82.4 (C4), 101.0 (C1).

^{31}P -NMR: (D_2O , 162 MHz, 18HES6/2010) $\delta = 5.9$.

5.5.3 Palladiumkomplexe mit 6-Deoxyzuckern

5.5.3.1 Methyl- α -L-fucopyranosid

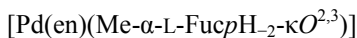
Umsetzung in Pd-en:



^1H -NMR: (D_2O , 400 MHz, 26HES1/2011) $\delta = 1.07$ (d, 3H, H6), 3.05 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 3.6 Hz), 3.32 (s, 3H, OMe), 3.59–3.61 (m, 1H, H4), 3.86–3.91 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.6 Hz), 4.32 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 9.5 Hz), 4.74 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 3.3 Hz).

^{13}C -NMR: (D_2O , 100 MHz, 25HES3/2011) $\delta = 16.2$ (C6), 55.7 (OMe), 65.9 (C5), 72.2 (C2), 79.8 (C3), 82.4 (C4), 100.8 (C1).

5 Experimenteller Teil

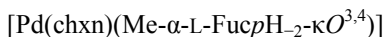


$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 26HES1/2011) δ = 1.15 (d, 3H, H6), 3.32 (sp, 3H, OMe), 3.52 (br, 2H, H2 & H3), 3.63 (br, 1H, H4), 3.73–3.77 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.3 Hz), 4.60 (br, 1H, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 25HES3/2011) δ = 15.6 (C6), 55.8 (OMe), 67.6 (C5), 74.5 (C4), 76.7 (C2), 79.4 (C3), 101.4 (C1).

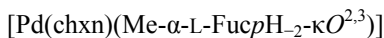
2D-NMR: 26HES2/2011 COSY, 26HES3/2011 HMQC.

Umsetzung in Pd-chxn:



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 31HES8/2011) δ = 1.04 (d, 3H, H6), 3.02 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 4.1 Hz), 3.29 (s, 3H, OMe), 3.56 (dd, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 1.0 Hz), 3.83 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.6 Hz), 4.29 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 9.6 Hz), 4.71 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 3.9 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 28HES2/2011) δ = 16.3 (C6), 55.7 (OMe), 65.9 (C5), 72.2 (C2), 79.8 (C3), 82.4 (C4), 100.8 (C1).

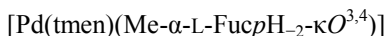


$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 31HES8/2011) δ = 1.12 (d, 3H, H6), 3.28 (s, 3H, OMe), 3.47–3.48 (sp, 2H, H2 & H3), 3.59 (br, 1H, H4), 3.72 (br, 1H, H5), 4.57 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 2.5 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 28HES2/2011) δ = 15.7 (C6), 55.9 (OMe), 67.6 (C5), 74.5 (C4), 76.6 (C2), 79.3 (C3), 101.4 (C1).

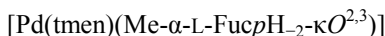
2D-NMR: 31HES9/2011 COSY, 31HES10/2011 HMQC.

Umsetzung in Pd-tmen:



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 39HES1/2011) δ = 1.07 (d, 3H, H6), 2.94 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 4.1 Hz), 3.30 (s, 3H, OMe), 3.58 (d, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ <1 Hz), 3.77–3.82 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.6 Hz), 4.59 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 9.6 Hz), 4.74 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 3.9 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 22H2/2011) δ = 16.2 (C6), 55.7 (OMe), 66.0 (C5), 72.5 (C2), 79.9 (C3), 82.0 (C4), 100.8 (C1).



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 39HES1/2011) δ = 1.12 (d, 3H, H6), 3.27 (s, 3H, OMe), 3.54 (br, 2H, H2 & H3), 3.62 (br, 1H, H4), 3.72–3.77 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.6 Hz), 4.59 (br, 1H, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 22H2/2011) δ = 15.7 (C6), 55.7 (OMe), 67.3 (C5), 74.7 (C4), 76.9 (C2), 79.3 (C3), 101.2 (C1).

2D-NMR: 26H2/2011 COSY, 26H3/2011 HMQC.

5.5.3.2 L-Fucose

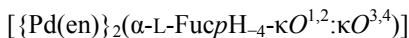
Umsetzung in Pd-en:



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 47HES4/2009) δ = 1.02 (d, 3H, H6), 2.73 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 4.1 Hz), 3.23 (dd, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 1.1 Hz), 3.52–3.59 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.6 Hz), 3.88 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 9.3 Hz), 4.11 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 7.7 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 45HES5/2009) δ = 16.2 (C6), 71.6 (C5), 82.1 (C4), 85.0 (C2), 85.1 (C3), 105.4 (C1).

5 Experimenteller Teil



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 47HES4/2009) $\delta = 1.00$ (d, 1H, H6), 3.45–3.58 (sp, 2H, H2 & H4, $^3J_{2,3}$ 8.3 Hz, $^3J_{4,5}$ 1.1 Hz), 3.62 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 3.9 Hz), 3.98 (dd, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.9 Hz), 5.05 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 3.6 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 45HES5/2009) $\delta = 16.7$ (C6), 65.8 (C5), 81.0 (C4), 82.2 (C2), 83.6 (C3), 102.5 (C1).

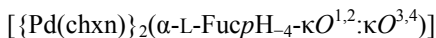
2D-NMR: 3:1 Umsetzung: 47HES5/2009 COSY, 47HES6/2009 HMQC.

Umsetzung in Pd-chxn:



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 13HES7/2010) $\delta = 1.02$ (d, 3H, H6), 2.71 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 3.9 Hz), 3.22 (dd, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 1.1 Hz), 3.52–3.58 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.6 Hz), 3.86 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 9.3 Hz), 4.10 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 7.7 Hz).

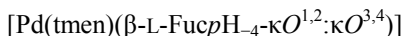
$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 13HES8/2010) $\delta = 16.2$ (C6), 71.6 (C5), 82.1 (C4), 84.9 (C2), 85.1 (C3), 105.5 (C1).



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 13HES7/2011) $\delta = 0.99$ (d, 3H, H6), 3.60 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3}$ 8.5 Hz, $^3J_{3,4}$ 3.9 Hz), 5.04 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 3.9 Hz).

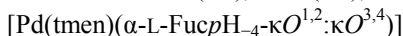
$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 13HES13/2010) $\delta = 16.8$ (C6), 65.8 (C5), 81.0 (C4), 82.2 (C2), 83.6 (C3), 102.5 (C1).

Umsetzung in Pd-tmen:



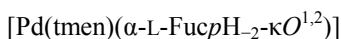
¹H-NMR: (D₂O, 400 MHz, 36HES1/2011) δ = 1.05 (d, 3H, H6), \approx 2.55 (sp, 1H, H3), 3.27–3.29 (m, 1H, H4), 3.44–3.46 (sp, 1H, H5, ³J_{5,6} 6.6 Hz), 4.01–4.09 (sp, 2H, H1 & H2).

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 18HES8/2011) δ = 16.3 (C6), 71.8 (C5), 82.0 (C4), 85.2 (C3), 86.5 (C2), 105.1 (C1).



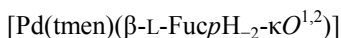
¹H-NMR: (D₂O, 400 MHz, 36HES1/2011) δ = 1.29 (d, 3H, H6, ³J_{5,6} 6.9 Hz), 3.56 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} 6.5 Hz), 3.69 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} 4.4 Hz), 4.97 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} 3.6 Hz).

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 18HES8/2011) δ = 16.7 (C6), 82.3 (C2), 84.3 (C3), 101.1 (C1).



¹H-NMR: (D₂O, 400 MHz, 36HES1/2011) δ = 1.08 (d, 3H, H6), 2.87 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} 9.3 Hz), 3.74 (d, 1H, H4, ³J_{4,5} <1 Hz), 4.09–4.14 (m, 1H, H5, ³J_{5,6} 6.6 Hz), 4.87 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} 3.3 Hz), 5.02 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} 3.9 Hz).

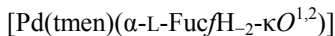
¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 18HES8/2011) δ = 16.5 (C6), 66.2 (C5), 73.1 (C4), 74.8 (C3), 78.2 (C2), 102.5 (C1).



¹H-NMR: (D₂O, 400 MHz, 09HES5a/2012) δ = 1.15 (d, 3H, H6), 3.14 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} 9.1 Hz), 3.38–3.43 (sp, 2H, H3 & H4), 3.54–3.61 (m, 1H, H5, ³J_{5,6} 6.3 Hz), 4.20 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} 7.7 Hz).

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 08HES8/2012) δ = 16.0 (C6), 72.2 (C4), 72.4 (C5), 74.7 (C3), 81.3 (C2), 105.1 (C1).

5 Experimenteller Teil



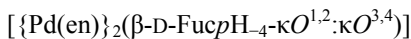
$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 36HES1/2011) δ = 1.23 (d, 3H, H6), 3.45 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 4.4 Hz), 3.60 (dd, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 3.6 Hz), 4.02–4.09 (sp, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.6 Hz), 4.42 (t, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 4.4 Hz), 4.94 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 3.3 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 18HES8/2011) δ = 19.8 (C6), 68.5 (C5), 80.3 (C3), 87.0 (C4), 89.0 (C2), 109.0 (C1).

2D-NMR: 3:1 Umsetzung: 36HES2/2011 COSY, 36HES3/2011 HMQC.

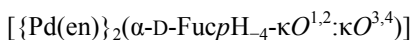
5.5.3.3 D-Fucose

Umsetzung in Pd-en:



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 20HES5/2010) δ = 1.02 (d, 3H, H6), 2.76 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 3.9 Hz), 3.23 (m, 1H, H4), 3.53–3.58 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.6 Hz), 3.89 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 9.3 Hz), 4.11 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 7.7 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 18HES8/2010) δ = 16.2 (C6), 71.6 (C5), 82.1 (C4), 85.1 (C2 & C3), 105.4 (C1)



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 20HES5/2010) δ = 1.01 (d, 3H, H6), 3.49–3.57 (sp, 2H, H2 & H4, $^3J_{2,3}$ 8.3 Hz), 3.62 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 3.9 Hz), 3.95–4.00 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.6 Hz), 5.06 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 3.9 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 18HES8/2010) δ = 16.8 (C6), 65.8 (C5), 81.0 (C4), 82.3 (C2), 83.7 (C3), 102.6 (C1).

5 Experimenteller Teil

2D-NMR: 3:1 Umsetzung: 20HES6/2010 COSY, 20HES7/2010 HMQC.
1:1 Umsetzung: 09HES5/2012 COSY, 09HES6/2012 HMQC.

Umsetzung in Pd-chxn:



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 20HES5/2010) δ = 1.02 (d, 3H, H6), 2.72 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 3.9 Hz), 3.23 (d, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ <1 Hz), 3.53–3.59 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.6 Hz), 3.88 (m, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 9.3 Hz), 4.11 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 7.7 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 18HES8/2010) δ = 16.2 (C6), 71.6 (C5), 82.1 (C4), 84.9 (C2), 85.1 (C3), 105.4 (C1).



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 14HES1/2011) δ = 3.66 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3}$ 8.1 Hz, $^3J_{3,4}$ 3.9 Hz), 3.95–4.00 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.6 Hz), 5.05 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 3.6 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 18HES13/2010) δ = 16.7 (C6), 65.9 (C5), 81.1 (C4), 82.2 (C2), 83.7 (C3), 102.5 (C1).

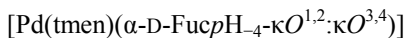
Umsetzung in Pd-tmen:



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 270 MHz, 39DH2/2011) δ = 1.08 (d, 3H, H6), 3.30–3.32 (m, 1H, H4), 3.44–3.47 (sp, 1H, H5), 4.07–4.12 (sp, 2H, H1 & H2).

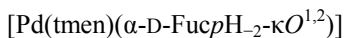
$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 68 MHz, 39DH3/2011) δ = 16.2 (C6), 71.7 (C5), 82.0 (C4), 85.2 (C3), 86.5 (C2), 105.1 (C1).

5 Experimenteller Teil



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 270 MHz, 39DH2/2011) δ = 1.32 (d, 3H, H6, $^3J_{5,6}$ 6.7 Hz), 3.53–3.55 (m, 1H, H2), 3.70–3.74 (m, 1H, H3), 4.99 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 3.4 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 68 MHz, 39DH3/2011) δ = 16.6 (C6), 82.3 (C2), 84.3 (C3).



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 270 MHz, 39DH2/2011) δ = 1.11 (d, 3H, H6), 2.90 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 9.3 Hz), 3.77 (d, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ <1 Hz), 4.11–4.17 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.4 Hz), 4.89 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 3.3 Hz), 5.05 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 4.0 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 68 MHz, 39DH3/2011) δ = 16.4 (C6), 66.1 (C5), 73.1 (C4), 75.2 (C3), 78.2 (C2), 102.4 (C1).



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 270 MHz, 39DH2/2011) δ = 1.26 (d, 3H, H6), 3.46–3.49 (m, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 4.3 Hz), 3.61–3.64 (m, 1H, H4), 4.02–4.09 (sp, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.4 Hz), 4.44 (t, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 4.3 Hz), 4.97 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 3.3 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 68 MHz, 39DH3/2011) δ = 19.8 (C6), 68.5 (C5), 80.3 (C3), 86.9 (C4), 89.0 (C2), 109.0 (C1).

5.5.3.4 Methyl- α -L-rhamnopyranosid

Umsetzung in Pd-en:



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 40HES1/2011) δ = 1.32 (d, 3H, H6), 2.90 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 9.3 Hz), 3.32 (s, 3H, OMe), 3.50–3.57 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.3 Hz), 3.70 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 4.1 Hz), 3.91 (t, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 9.3 Hz), 4.42 (s, 1H, H1).

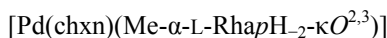
$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 23HES9/2011) δ = 17.5 (C6), 55.2 (OMe), 68.7 (C5), 76.3 (C4), 80.6 (C3), 81.0 (C2), 101.7 (C1).



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 40HES1/2011) δ = 1.20 (d, 3H, H6), 3.12 (t, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 9.6 Hz), 3.34 (s, 3H, OMe), 3.34–3.40 (sp, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 9.6 Hz), 3.50–3.57 (sp, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.1 Hz), 3.84 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 3.2 Hz), 4.49 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 1.4 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 23HES9/2011) δ = 17.1 (C6), 55.2 (OMe), 71.7 (C5), 73.1 (C2), 80.2 (C4), 81.1 (C3), 102.2 (C1).

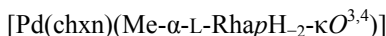
Umsetzung in Pd-chxn:



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 31HES11/2011) δ = 1.25 (d, 3H, H6), 2.83 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 8.8 Hz), 3.25 (s, 3H, OMe), 3.44–3.48 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.3 Hz), 3.63 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 4.1 Hz), 3.83–3.88 (m, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 9.3 Hz), 4.35 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 1.1 Hz).

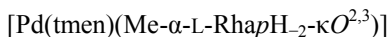
$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 28HES3/2011) δ = 17.5 (C6), 55.2 (OMe), 68.7 (C5), 76.2 (C4), 80.6 (C3), 81.0 (C2), 101.7 (C1).

5 Experimenteller Teil



- $^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 31HES11/2011) δ = 1.14 (d, 3H, H6), 3.06 (t, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 9.6 Hz), 3.27 (s, 3H, OMe), 3.28–3.35 (sp, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 9.6 Hz), 3.44–3.48 (sp, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.3 Hz), 3.77 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 3.2 Hz), 4.42 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 1.1 Hz).
- $^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 28HES3/2011) δ = 17.1 (C6), 55.2 (OMe), 71.8 (C5), 73.1 (C2), 80.1 (C4), 81.1 (C3), 102.2 (C1).
- 2D-NMR: 31HES12/2011 COSY, 31HES12/2011 HMQC.

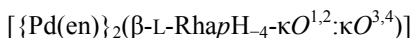
Umsetzung in Pd-tmen:



- $^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 25H1/2011) δ = 1.28 (d, 3H, H6), 2.76 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 9.2 Hz), 3.27 (s, 3H, OMe), 3.46–3.53 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.2 Hz), 3.63–3.64 (m, 1H, H2), 4.15 (t, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 9.2 Hz), 4.39 (s, 1H, H1).
- $^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 22H1/2011) δ = 17.5 (C6), 55.2 (OMe), 68.6 (C5), 76.6 (C4), 80.6 (C3), 80.7 (C2), 101.7 (C1).
- 2D-NMR: 25H2/2011 COSY, 25H3/2011 HMQC.

5.5.3.5 L-Rhamnose

Umsetzung in Pd-en:



- $^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 46HES11/2009) δ = 1.17 (d, 3H, H6), 3.04 (dd, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.3 Hz), 3.16–3.21 (m, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 8.7 Hz), 3.26 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 10.2 Hz), 3.76 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 3.0 Hz), 4.17 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 1.4 Hz).
- $^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 46HES4/2009) δ = 17.7 (C6), 72.3 (C5), 80.8 (C4), 84.3 (C3), 86.5 (C2), 108.4 (C1).

5 Experimenteller Teil



- $^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 48HES1/2009) δ = 1.29 (d, 3H, H6), 3.33–3.38 (m, 1H, H4), 3.49 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 9.9 Hz), 3.82 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 3.6 Hz), 4.20 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 1.4 Hz).
- $^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 46HES2/2009) δ = 17.7 (C6), 71.6 (C5), 72.9 (C3), 73.1 (C4), 83.4 (C2), 106.7 (C1).



- $^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 48HES1/2009) δ = 2.93 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3}$ 4.1 Hz, $^3J_{3,4}$ 8.9 Hz).
- $^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 46HES2/2009) δ = 17.7 (C6), 68.5 (C5), 76.5 (C4), 80.2 (C3), 82.1 (C2), 94.9 (C1).
- 2D-NMR : 3:1 Umsetzung: 46HES12/2009 COSY, 46HES13/2009 HMQC.
1:1 Umsetzung: 48HES2/2009 COSY, 48HES3/2009 HMQC.

Umsetzung in Pd-chxn:



- $^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 45H3/2011) δ = 1.20 (d, 3H, H6), 3.02–3.08 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 5.9 Hz), 3.19–3.23 (m, 1H, H4), 3.29 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 9.9 Hz), 3.78 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 2.9 Hz), 4.18 (s, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ <1 Hz).
- $^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 13HES12/2010) δ = 17.7 (C6), 72.3 (C5), 80.7 (C4), 84.4 (C3), 86.5 (C2), 108.4 (C1).



- $^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 48H1a/2011) δ = 1.28 (d, 3H, H6), 3.14–3.20 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.2 Hz), 3.34 (t, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 9.5 Hz), 3.47 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 9.5 Hz), 3.80 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 3.5 Hz), 4.25 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 1.3 Hz).

5 Experimenteller Teil

^{13}C -NMR: (D_2O , 100 MHz, 47H4/2010) δ = 17.7 (C6), 71.6 (C5), 73.0 (C3), 73.1 (C4), 83.4 (C2), 106.7 (C1).

$[\text{Pd}(\text{chxn})(\alpha\text{-L-RhapH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{2,3})]$

^1H -NMR: (D_2O , 400 MHz, 48H1a/2011) δ = 1.23 (d, 3H, H6), 2.94 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 8.8 Hz), 3.64–3.67 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.2 Hz), 3.66 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 4.2 Hz), 3.85–3.89 (m, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 9.2 Hz).

^{13}C -NMR: (D_2O , 100 MHz, 47H4/2010) δ = 17.7 (C6), 68.6 (C5), 76.5 (C4), 80.3 (C3), 82.1 (C2), 94.9 (C1).

2D-NMR: 3:1 Umsetzung: 45H5/2011 COSY, 45H6/2011 HMQC.

1:1 Umsetzung: 48H1/2011 COSY, 48H2/2011 HMQC.

Umsetzung in Pd-tmen:

$[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\beta\text{-L-RhapH}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2}:\kappa\text{O}^{3,4})]$

^1H -NMR: (D_2O , 400 MHz, 15HES4/2011) δ = 1.19 (d, 3H, H6), 3.05 (dd, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.3 Hz), 3.22 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 10.2 Hz), 3.31–3.37 (m, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 8.8 Hz), 3.87 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 2.8 Hz), 4.01 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 1.4 Hz).

^{13}C -NMR: (D_2O , 100 MHz, 14HES5/2011) δ = 17.6 (C6), 72.7 (C5), 80.7 (C4), 84.8 (C3), 87.0 (C2), 108.0 (C1).

$[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-L-RhapH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})]$

^1H -NMR: (D_2O , 400 MHz, 15HES4/2011) δ = 1.28 (d, 3H, H6), 3.15 (dd, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.3 Hz), 3.37–3.40 (sp, 2H, H3 & H4, $^3J_{4,5}$ 8.5 Hz), 3.84 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 3.0 Hz), 4.17 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 1.4 Hz).

^{13}C -NMR: (D_2O , 100 MHz, 14HES5/2011) δ = 17.6 (C6), 71.5 (C5), 73.2 (C3 & C4), 83.1 (C2), 107.0 (C1).



¹H-NMR: (D₂O, 400 MHz, 15HES4/2011) δ = 1.24 (d, 3H, H6), 2.85 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} 9.3 Hz), 3.64 (dd, 1H, H2, ³J_{1,2} 1.4 Hz, ³J_{2,3} 4.1 Hz), 3.63–3.67 (m, 1H, H5, ³J_{5,6} 6.3 Hz), 4.11–4.16 (m, 1H, H4, ³J_{4,5} 9.3 Hz).

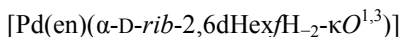
¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 14HES5/2011) δ = 17.7 (C6), 68.6 (C5), 76.7 (C4), 80.2 (C3), 81.7 (C2), 94.7 (C1).

2D-NMR: 15HES5/2011 COSY, 15HES6/2011 HMQC.

5.5.4 Palladiumkomplexe mit 2,6-Dideoxyzuckern

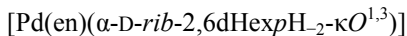
5.5.4.1 2,6-Dideoxy-D-*ribo*-hexose

Umsetzung in Pd-en:



¹H-NMR: (D₂O, 400 MHz, 02HES1/2012) δ = 1.11 (d, 3H, H6), 1.48 (d, 1H, H2b, ³J_{2b,3} <1 Hz), 1.96 (dt, 1H, H2a, ²J_{2a,2b} 13.2 Hz, ³J_{2a,3} 5.0 Hz), 3.45 (d, 1H, H3, ³J_{3,4} <1 Hz), 3.60–3.66 (m, 1H, H5, ³J_{5,6} 6.6 Hz), 3.88 (d, 1H, H4, ³J_{4,5} 4.4 Hz), 4.76–4.78 (sp, 1H, H1, ³J_{1,2a} 4.7 Hz, ³J_{1,2b} <1 Hz).

¹³C-NMR: (D₂O, 68 MHz, 03DH1/2012) δ = 18.7 (C6), 68.2 (C5), 70.2 (C3), 92.7 (C4), 99.9 (C1).



¹H-NMR: (D₂O, 400 MHz, 02HES1/2012) δ = 1.18 (d, 3H, H6), 1.56 (ddd, 1H, H2a, ²J_{2a,2b} 14.3 Hz, ³J_{2a,3} 2.5 Hz), 2.09–2.13 (m, 1H, H2b, ³J_{2b,3} 3.6 Hz), 3.00 (dd, ³J_{4,5} 10.0 Hz), 3.03–3.05 (m, 1H, H3, ³J_{3,4} 3.3 Hz), 4.32 (d, 1H, H1, ³J_{1,2a} <1 Hz, ³J_{1,2b} 3.3 Hz), 5.61–5.68 (m, 1H, H5, ³J_{5,6} 6.1 Hz).

5 Experimenteller Teil

^{13}C -NMR: (D_2O , 68 MHz, 03DH1/2012) $\delta = 18.5$ (C6), 42.4 (C2), 61.8 (C5), 64.1 (C3), 74.1 (C4), 90.0 (C1).

$[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-rib-2,6dHexpH-}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$

^1H -NMR: (D_2O , 400 MHz, 02HES1/2012) $\delta = 1.21$ (d, 3H, H6), 1.64–1.71 (m, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 14.0 Hz), 1.77 (m, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 3.0 Hz), 2.57–2.62 (sp, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 9.2 Hz), 3.93–3.96 (m, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 3.3 Hz), 4.24–4.30 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.3 Hz), 5.08 (dd, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 9.8 Hz, $^3J_{1,2b}$ 2.5 Hz).

^{13}C -NMR: (D_2O , 68 MHz, 03DH1/2012) $\delta = 18.5$ (C6), 39.0 (C2), 73.1 (C5), 78.2 (C3), 82.6 (C4), 92.8 (C1).

2D-NMR: 02HES3/2012 COSY, 02HES4/2012 HMQC.

Umsetzung in Pd-chxn:

$[\text{Pd}(\text{chxn})(\alpha\text{-D-rib-2,6dHexpH-}_2\text{-}\kappa\text{O}^{1,3})]$

^1H -NMR: (D_2O , 400 MHz, 03HES1/2012) $\delta = 1.15$ (d, 3H, H6), 1.52 (d, 1H, H2b, $^3J_{2b,3} < 1$ Hz), 1.95–2.02 (sp, 1H, H2a, $^3J_{2a,3}$ 5.0 Hz), 3.48 (d, 1H, H3, $^3J_{3,4} < 1$ Hz), 3.62–3.68 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.6 Hz), 3.92 (d, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 4.4 Hz), 4.78–4.80 (sp, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 4.7 Hz, $^3J_{1,2b} < 1$ Hz).

^{13}C -NMR: (D_2O , 68 MHz, 03DH2/2012) $\delta = 18.7$ (C6), 46.2 (C2), 68.2 (C5), 70.3 (C3), 92.7 (C4), 100.0 (C1).

$[\text{Pd}(\text{chxn})(\alpha\text{-D-rib-2,6dHexpH-}_2\text{-}\kappa\text{O}^{1,3})]$

^1H -NMR: (D_2O , 400 MHz, 03HES1/2012) $\delta = 1.26$ (d, 3H, H6), 1.58–1.60 (sp, 1H, H2a, $^3J_{2a,2b}$ 14.3 Hz), 2.10–2.15 (m, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 3.6 Hz), 3.03 (dd, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 9.9 Hz), 3.05–3.07 (m, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 3.6 Hz), 4.39 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2a} < 1$ Hz, $^3J_{1,2b}$ 3.3 Hz), 5.77–5.84 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.1 Hz).

5 Experimenteller Teil

^{13}C -NMR: (D_2O , 68 MHz, 03DH2/2012) $\delta = 18.5$ (C6), 42.2 (C2), 61.8 (C5), 64.2 (C3), 74.0 (C4), 90.1 (C1).

$[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-rib-2,6dHexpH-}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$

^1H -NMR: (D_2O , 400 MHz, 03HES1/2012) $\delta = 1.22$ (d, 3H, H6), 1.70–1.82 (m, 2H, H2a & H2b), 2.61 (dd, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 9.2 Hz), 3.96–3.99 (m, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 3.7 Hz), 4.29–4.34 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.3 Hz), 5.11 (dd, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 9.6 Hz, $^3J_{1,2b}$ 2.2 Hz).

^{13}C -NMR: (D_2O , 68 MHz, 03DH2/2012) $\delta = 18.5$ (C6), 39.0 (C2), 73.2 (C5), 78.1 (C3), 82.6 (C4), 92.8 (C1).

2D-NMR: 03HES3/2012 COSY, 03HES4/2012 HMQC.

Umsetzungen in Pd-tmen:

$[\text{Pd}(\text{tmen})(\alpha\text{-D-rib-2,6dHexpH-}_2\text{-}\kappa\text{O}^{1,3})]$

^1H -NMR: (D_2O , 400 MHz, 01HES11/2012) $\delta = 1.16$ (d, 3H, H6), 1.49 (d, 1H, H2b, $^3J_{2b,3} < 1$ Hz), 3.42 (d, 1H, H3, $^3J_{2a,3}$ 4.7 Hz, $^3J_{3,4} < 1$ Hz), 3.60–3.66 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.6 Hz), 4.25 (d, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 5.0 Hz), 4.75–4.77 (sp, 1H, H, $^3J_{1,2b} < 1$ Hz).

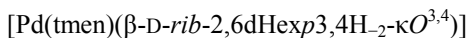
^{13}C -NMR: (D_2O , 100 MHz, 01HES12/2012) $\delta = 18.7$ (C6), 45.1 (C2), 68.4 (C5), 71.9 (C3), 92.5 (C4), 101.5 (C1).

$[\text{Pd}(\text{tmen})(\alpha\text{-D-rib-2,6dHexpH-}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$

^1H -NMR: (D_2O , 400 MHz, 01HES11/2012) $\delta = 1.31$ (d, 3H, H6), 1.76 (dt, 1H, H2a, $^2J_{2a,b}$ 14.6 Hz), 1.88 (ddd, 1H, H2b), 2.5 (sp, 1H, H4), 3.98–4.00 (m, 1H, H3), 5.07–5.09 (m, 1H, H1), 5.16–5.23 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.3 Hz).

^{13}C -NMR: (D_2O , 100 MHz, 01HES12/2012) $\delta = 18.6$ (C6), 34.0 (C2), 68.9 (C5), 77.1 (C3), 82.1 (C4), 93.8 (C1).

5 Experimenteller Teil



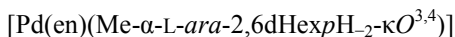
$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 01HES11/2012) δ = 1.24 (d, 3H, H6), 1.59–1.66 (m, 1H, H2a), 1.80–1.85 (sp, 1H, H2b), 2.4 (sp, 1H, H4), 3.93–3.95 (m, 1H, H3), 4.79–4.83 (sp, 1H, H5), 5.16–5.18 (sp, 1H, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 01HES12/2012) δ = 18.8 (C6), 38.7 (C2), 73.8 (C5), 77.1 (C3), 83.0 (C4), 92.9 (C1).

2D-NMR: 01HES13/2012 COSY, 01HES14/2012 HMQC.

5.5.4.2 Methyl-2,6-dideoxy- α -L-arabino-hexopyranosid

Umsetzung in Pd-en:

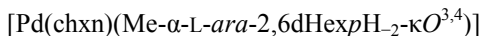


$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 31HES5/2011) δ = 1.14 (d, 3H, H6), 1.52 (ddd, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 11.8 Hz), 1.94 (ddd, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 13.0 Hz, $^3J_{2a,3}$ 4.7 Hz), 2.60–2.70 (m, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 9.3 Hz), 3.26 (s, 3H, OMe), 3.40 (ddd, H3, $^3J_{3,4}$ 9.5 Hz), 3.48–3.55 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.3 Hz), 4.65 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ <1 Hz, $^3J_{1,2b}$ 3.3 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 29HES10/2011) δ = 17.1 (C6), 39.5 (C2), 54.9 (OMe), 71.3 (C5), 77.9 (C3), 86.4 (C4), 99.2 (C1).

2D-NMR: 31HES6/2011 COSY, 31HES7/2011 HMQC.

Umsetzung in Pd-chxn:

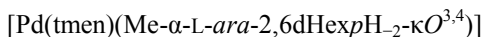


$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 31HES1/2011) δ = 1.13 (sp, 3H, H6), 1.46–1.55 (sp, 1H, H2b), 1.89–1.96 (sp, 1H, H2a), 2.61–2.66 (m, 1H, H4), 3.24 (s, 3H, OMe), 3.35–3.42 (m, 1H, H3), 3.47–3.51 (m, 1H, H5), 4.63 (br, 1H, H1).

5 Experimenteller Teil

¹³C-NMR: (D₂O, 400 MHz, 29HES9/2011) δ = 17.2 (C6), 39.6 (C2), 54.9 (OMe), 71.4 (C5), 77.9 (C3), 86.5 (C4), 99.2 (C1).
2D-NMR: 31HES2/2011 COSY, 31HES3/2011 HMQC.

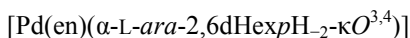
Umsetzung in Pd-tmen:



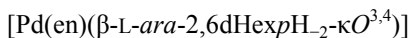
¹H-NMR: (D₂O, 400 MHz, 32HES1/2011) δ = 1.15 (d, 3H, H6), 1.49–1.56 (m, 1H, H2b), 1.97 (dd, 1H, H2a, ²*J*_{2a,2b} 13.1 Hz, ³*J*_{2a,3} 4.7 Hz), 2.65–2.67 (sp, 1H, H4), 3.25 (s, 3H, OMe), 3.46–3.52 (m, 1H, H3), 3.55–3.60 (m, 1H, H5, ³*J*_{5,6} 6.3 Hz), 4.61 (d, 1H, H1, ³*J*_{1,2a} <1 Hz, ³*J*_{1,2b} 3.3 Hz).
¹³C-NMR: (D₂O, 400 MHz, 29HES8/2011) δ = 17.2 (C6), 40.0 (C2), 54.8 (OMe), 71.3 (C5), 78.3 (C3), 86.2 (C4), 99.0 (C1).
2D-NMR: 32HES2/2011 COSY, 32HES3/2011 HMQC.

5.5.4.3 2,6-Dideoxy-L-arabino-hexose

Umsetzung in Pd-en:



¹H-NMR: (D₂O, 400 MHz, 26HES4/2011) δ = 1.10 (br, 3H, H6), 1.46–1.53 (m, 1H, H2a), 1.89–1.93 (m, 1H, H2b, ³*J*_{2b,3} 4.7 Hz), 2.60–2.64 (m, 1H, H4, ³*J*_{4,5} 9.1 Hz), 3.44–3.50 (m, 1H, H3), 3.65–3.72 (m, 1H, H5, ³*J*_{5,6} 6.3 Hz), 5.10 (br, 1H, H1).
¹³C-NMR: (D₂O, 400 MHz, 25HES6/2011) δ = 17.3 (C6), 40.3 (C2), 71.3 (C5), 77.5 (C3), 86.7 (C4), 92.1 (C1).



¹H-NMR: (D₂O, 400 MHz, 26HES4/2011) δ = 1.11 (br, 3H, H6), 1.30–1.38 (m, 1H, H2a), 1.97 (m, 1H, H2b), 2.68–2.73 (sp, 1H, H4), 3.20–

5 Experimenteller Teil

3.27 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.3 Hz), 3.31–3.34 (m, 1H, H3), 4.72–4.75 (m, 1H, H1).

^{13}C -NMR: (D_2O , 400 MHz, 25HES6/2011) δ = 17.4 (C6), 42.2 (C2), 72.8 (C5), 81.0 (C3), 86.5 (C4), 95.0 (C1).

2D-NMR: 26HES5/2011 COSY, 26HES6/2011 HMQC.

Umsetzung in Pd-tmen:

[Pd(tmen)(α -L-ara-2,6dHexpH $_{-2}$ - $\kappa\text{O}^{3,4}$)]

^1H -NMR: (D_2O , 400 MHz, 22HES7/2011) δ = 1.10 (br, 3H, H6), 1.46–1.55 (m, 1H, H2b), 1.94 (dd, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 12.9 Hz, $^3J_{2a,3}$ 4.4 Hz), 2.46–2.50 (sp, 1H, H4), 3.52–3.59 (sp, 1H, H3), 3.71–3.78 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.3 Hz), 5.08 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ <1 Hz, $^3J_{1,2b}$ 3.3 Hz).

^{13}C -NMR: (D_2O , 400 MHz, 21HES4/2011) δ = 17.4 (C6), 40.8 (C2), 71.3 (C5), 78.0 (C3), 86.6 (C4), 92.0 (C1).

[Pd(tmen)(β -L-ara-2,6dHexpH $_{-2}$ - $\kappa\text{O}^{3,4}$)]

^1H -NMR: (D_2O , 400 MHz, 22HES7/2011) δ = 1.12 (br, 3H, H6), 1.29–1.37 (m, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 11.5 Hz), 2.00 (ddd, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 11.8 Hz, $^3J_{2a,3}$ 4.3 Hz), 2.67–2.72 (sp, 1H, H4), 3.24–3.30 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.3 Hz), 3.40 (ddd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 9.2 Hz), 4.70 (dd, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 1.9 Hz, $^3J_{1,2b}$ 9.3 Hz).

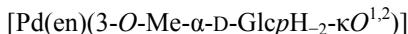
^{13}C -NMR: (D_2O , 100 MHz, 21HES4/2011) δ = 17.5 (C6), 42.7 (C2), 73.0 (C5), 81.4 (C3), 86.3 (C4), 94.8 (C1).

2D-NMR: 22HES8/2011 COSY, 22HES9/2011 HMQC.

5.5.5 Palladium(II)-Komplexe weiterer Kohlenhydrate

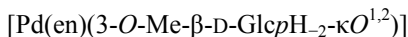
5.5.5.1 3-*O*-Methyl-D-glucose

Umsetzung in Pd-en:



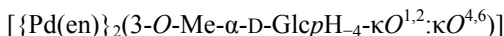
¹H-NMR: (D₂O, 400 MHz, 12HES1/2010) δ = 2.78 (dd, 1H, H2, ³*J*_{2,3} 9.1 Hz), 3.02–3.05 (sp, 1H, H4), 3.61 (s, 3H, OMe), 3.67–3.71 (sp, 2H, H5 & H6), 3.96 (t, 1H, H3, ³*J*_{3,4} 9.1 Hz), 5.10 (d, 1H, H1, ³*J*_{1,2} 3.9 Hz).

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 12HES1/2010) δ = 60.0 (OMe), 61.2 (C6), 69.1 (C4), 72.6 (C5), 79.4 (C2), 86.8 (C3), 102.6 (C1).



¹H-NMR: (D₂O, 400 MHz, 12HES1/2010) δ = 3.00–3.03 (sp, 2H, H2 & H3), 3.25–3.33 (sp, 2H, H4 & H5, ³*J*_{5,6a} 5.2 Hz, ³*J*_{5,6b} 2.2 Hz), 3.46 (s, 3H, OMe), 3.61 (dd, 1H, H6a, ²*J*_{6a,6b} 12.1 Hz), 3.75 (dd, 1H, H6b), 4.39 (d, 1H, H1, ³*J*_{1,2} 7.2 Hz).

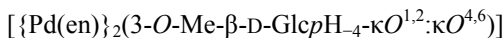
¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 12HES1/2010) δ = 60.4 (OMe), 61.4 (C6), 69.7 (C4), 77.2 (C5), 83.6 (C2), 86.8 (C3), 105.3 (C1).



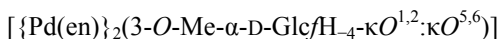
¹H-NMR: (D₂O, 500 MHz, js1201/2010) δ = 2.74 (dd, 1H, H2, ³*J*_{2,3} 8.8 Hz), 3.51 (s, 3H, OMe), 3.85–3.88 (sp, 1H, H3), 4.98 (d, 1H, H1, ³*J*_{1,2} 3.9 Hz).

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 15HES21/2010) δ = 59.7 (OMe), 67.6 (C6), 87.3 (C3) 102.5 (C1).

5 Experimenteller Teil

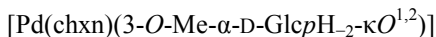


- $^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 500 MHz, js1201/2010) δ = 2.79 (t, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 8.5 Hz), 2.85–2.89 (m, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 8.5 Hz), 2.95–2.98 (m, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 9.2 Hz), 3.00–3.03 (sp, 1H, H5), 3.03–3.07 (sp, 2H, H6), 3.38 (s, 3H, OMe), 4.32 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 7.5 Hz).
- $^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 15HES21/2010) δ = 60.3 (OMe), 67.8 (C6), 77.1 (C4), 79.6 (C5), 84.4 (C2), 87.5 (C3), 105.1 (C1).

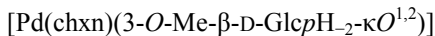


- $^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 500 MHz, js1201/2010) δ = 4.93 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 3.2 Hz).
- $^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 15HES21/2010) δ = 57.0 (OMe), 113.4 (C1).
- 2D-NMR: 3:1 Umsetzung: js1207pfg_dqf/2010 COSY, js1208Q/2010 HMQC.
1:1 Umsetzung: 12HES2/2010 COSY, 12HES3/2010 HMQC.

Umsetzung in Pd-chxn:

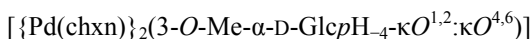


- $^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 13HES5/2010) δ = 2.79 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 8.8 Hz), 3.97–4.02 (m, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 9.3 Hz), 5.10 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 3.9 Hz).
- $^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 13HES6/2010) δ = 59.6 (OMe), 61.0 (C6), 68.8 (C4), 72.3 (C5), 79.2 (C2), 86.5 (C3), 102.5 (C1).

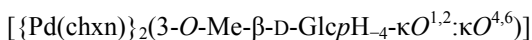


- $^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 13HES5/2010) δ = 2.97–3.05 (sp, 2H, H2 & H3), 3.23–3.33 (sp, 2H, H4 & H5, $^3J_{5,6a}$ 5.5 Hz, $^3J_{5,6b}$ 1.7 Hz), 3.46 (s, 3H, OMe), 3.60 (dd, 1H, H6a, $^2J_{6a,6b}$ 12.1 Hz), 3.75 (dd, 1H, H6b), 4.39 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 6.9 Hz).
- $^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 13HES6/2010) δ = 60.6 (OMe), 61.3 (C6), 69.5 (C4), 77.0 (C5), 83.4 (C2), 86.6 (C3), 105.1 (C1).

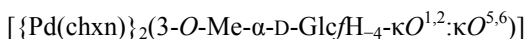
5 Experimenteller Teil



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 15HES3/2010) δ = 2.76 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 8.8 Hz), 3.92 (t, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 8.8 Hz), 5.00 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 3.9 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 13HES4/2010) δ = 59.4 (OMe), 67.5 (C6), 87.0 (C3), 102.3 (C1).



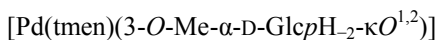
$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 15HES3/2010) δ = 2.81–2.84 (m, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 8.3 Hz), 2.86–2.90 (m, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 8.5 Hz), 2.95–2.99 (sp, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 8.52 Hz), 2.99–3.05 (sp, 1H, H5), 3.05–3.09 (sp, 2H, H6), 3.41 (s, 3H, OMe), 4.34 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 7.4 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 13HES4/2010) δ = 67.7 (C6), 77.1 (C4), 79.2 (C5), 84.1 (C2), 87.4 (C3), 104.9 (C1).



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 15HES3/2010) δ = 4.94 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 3.0 Hz).

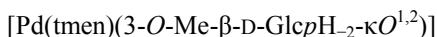
$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 13HES4/2010) δ = 56.7 (OMe), 112.9 (C1).

Umsetzung in Pd-tmen:



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 14HES3/2010) δ = 2.71–2.73 (sp, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 8.9 Hz), 3.31–3.35 (sp, 1H, H4), 3.64 (s, 3H, OMe), 3.78–3.82 (m, 1H, H5), 4.29 (t, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 8.9 Hz), 5.04 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 3.9 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 14HES4/2010) δ = 60.6 (OMe), 69.8 (C4), 71.5 (C5), 80.7 (C2), 88.5 (C3), 102.3 (C1).



5 Experimenteller Teil

¹H-NMR: (D₂O, 400 MHz, 14HES3/2010) δ = 2.99–3.07 (sp, 2H, H2 & H3), 3.19–3.25 (m, 1H, H4), 3.25–3.27 (m, 1H, H5, ³*J*_{5,6a} 5.2 Hz, ³*J*_{5,6b} 1.7 Hz), 3.49 (s, 3H, OMe), 3.58 (dd, 1H, H6a, ²*J*_{6a,6b} 12.1 Hz), 3.73 (dd, 1H, H6b), 4.35 (d, 1H, H1, ³*J*_{1,2} 6.9 Hz).

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 14HES4/2010) δ = 60.3 (OMe), 69.9 (C4), 77.1 (C5), 84.0 (C2), 86.5 (C3), 105.0 (C1).

[Pd(tmen)(3-*O*-Me- α -D-Glc/H₋₂- κ O^{1,2})]

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 14HES4/2010) δ = 57.4 (OMe), 64.6 (C6), 85.6 (C2), 89.0 (C4), 111.6 (C1).

[{Pd(tmen)}₂(3-*O*-Me- α -D-Glc/H₋₄- κ O^{1,2}: κ O^{4,6})]

¹H-NMR: (D₂O, 400 MHz, 08H1/2012) δ = 2.60–2.63 (sp, 1H, H2, ³*J*_{2,3} 8.8 Hz), 4.25 (t, 1H, H3, ³*J*_{3,4} 8.8 Hz), 5.00 (d, 1H, H1, ³*J*_{1,2} 3.7 Hz).

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 14HES2/2010) δ = 69.1 (C6), 72.4 (C5), 81.2 (C2), 89.2 (C3), 102.2 (C1).

[{Pd(tmen)}₂(3-*O*-Me- β -D-Glc/H₋₄- κ O^{1,2}: κ O^{4,6})]

¹H-NMR: (D₂O, 400 MHz, 08H1/2012) δ = 4.33 (d, 1H, H1, ³*J*_{1,2} 7.3 Hz).

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 14HES2/2010) δ = 60.7 (OMe), 69.3 (C6), 78.3 (C4), 80.3 (C5), 84.2 (C2), 87.3 (C3), 105.0 (C1).

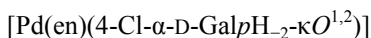
[{Pd(tmen)}₂(3-*O*-Me- α -D-Glc/H₋₄- κ O^{1,2}: κ O^{5,6})]

¹H-NMR: (D₂O, 400 MHz, 08H1/2012) δ = 4.9 (d, 1H, H1, ³*J*_{1,2} 3.1 Hz).

¹³C-NMR: (D₂O, 100 MHz, 14HES2/2010) δ = 57.7 (OMe), 72.9 (C6), 77.9 (C5), 79.8 (C3), 85.9 (C2), 89.2 (C4), 112.1 (C1).

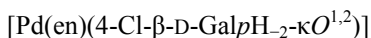
5.5.5.2 4-Chlor-4-deoxy-D-galactose

Umsetzung in Pd-en:



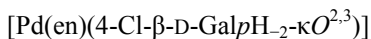
$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 20HES1/2010) δ = 3.05 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 9.3 Hz), 3.63–3.66 (m, 2H, H6), 4.21–4.24 (m, 1H, H5), 4.44 (dd, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 1.1 Hz), 4.53 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 3.4 Hz), 5.16 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 3.9 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 20HES3/2010) δ = 61.9 (C6), 64.0 (C4), 70.1 (C5), 72.5 (C3), 77.1 (C2), 103.0 (C1).



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 20HES1/2010) δ = 3.30 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 10.2 Hz), 3.67–3.70 (sp, 1H, H3), 4.31 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 7.4 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 20HES3/2010) δ = 63.0 (C6), 64.5 (C4), 73.5 (C3), 75.2 (C5), 76.1 (C4), 80.8 (C2), 106.1 (C1).



$^1\text{H-NMR}$: (D_2O , 400 MHz, 20HES1/2010) δ = 3.35–3.39 (m, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ 9.9 Hz), 3.56 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 3.3 Hz), 4.46 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 8.0 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (D_2O , 100 MHz, 20HES3/2010) δ = 63.0 (C6), 64.5 (C4), 76.1 (C5), 82.7 (C3), 98.7 (C1).

2D-NMR: 20HES2/2010 COSY, 20HES4/2010 HMQC.

5.6 Darstellung und Charakterisierung der Phenylboronsäureester

5.6.1 Allgemeine SyntheseprozEDUREN

Methode A:

Das entsprechende Kohlenhydrat (1 mmol) und Phenylboronsäure (1 oder 2 mmol) werden in 20 mL Dioxan suspendiert und an einem Wasserabscheider refluxiert (Ölbad, 113 °C), bis etwa 15 mL Lösungsmittel abdestilliert sind. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das restliche Lösungsmittel bei 40 °C unter vermindertem Druck entfernt. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten.

Methode B:

Das entsprechende Kohlenhydrat (1 mmol) wird in 1 mL Wasser gelöst und 15 min gerührt. Anschließend wird eine Lösung von Phenylboronsäure (1 oder 2 mmol) in 1 mL Methanol zugegeben. Die erhaltene Lösung wird 2 h gerührt, dann wird das Lösungsmittel bei 40 °C unter vermindertem Druck entfernt. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten.

Die aus den oben beschriebenen Methoden erhaltenen Feststoffe können massenspektrometrisch untersucht werden. Für die NMR-Spektroskopie wird der Feststoff im entsprechenden deuterierten Lösungsmittel gelöst.

5.6.2 Phenylboronsäureester mit 2-Deoxyzuckern

5.6.2.1 Methyl-2-deoxy- α -D-*erythro*-pentopyranosid

Umsetzung im Verhältnis 1:1 nach Methode A.

HRMS: (DEI+) m/z berechnet für $C_{12}H_{15}BO_4 [M^+]$: 234.1063,
gefunden: 234.1058.

PhB(Me- α -D-*ery*-dPenpH₂-O^{3,4})

¹H-NMR: (DMSO-d₆, 400 MHz, 04HES3/2011) δ = 1.65–1.72 (m, 1H, H2a, ²J_{2a,2b} 14.3 Hz), 2.27 (ddd, 1H, H2b, ³J_{2b,3} 6.1 Hz), 3.24 (s, 3H, OMe), 3.83 (dd, 1H, H5a, ²J_{5a,5b} 12.5 Hz), 3.89 (dd, 1H, H5b), 4.56–4.61 (sp, 2H, H1 & H4, ³J_{1,2a} 7.2 Hz, ³J_{1,2b} 4.1 Hz, ³J_{4,5a} 4.5 Hz, ³J_{4,5b} 5.4 Hz), 4.70–4.75 (m, 1H, H3).

¹³C-NMR: (DMSO-d₆, 100 MHz, 04HES4/2011) δ = 33.3 (C2), 54.8 (OMe), 61.6 (C5), 71.8 (C3), 72.6 (C4), 97.8 (C1).

2D-NMR: 05HES1/2011 COSY, 05HES2/2011 HMQC.

5.6.2.2 Methyl-2-deoxy- β -D-*erythro*-pentopyranosid

Umsetzung im Verhältnis 1:1 nach Methode A.

HRMS: (DEI+) m/z berechnet für $C_{12}H_{15}BO_4 [M^+]$: 234.1063,
gefunden: 234.1068.

PhB(Me- β -D-*ery*-dPenpH₂-O^{3,4})

¹H-NMR: (DMSO-d₆, 400 MHz, 06HES1/2011) δ = 1.76 (ddd, 1H, H2a, ²J_{2a,2b} 15.4 Hz, ³J_{2a,3} 3.3 Hz), 2.32 (ddd, 1H, H2b, ³J_{2b,3} 3.6 Hz), 3.49 (s, 3H, OMe), 3.62 (d, 1H, H5a, ²J_{5a,5b} 13.2 Hz), 3.80 (dd, 1H, H5b), 4.64 (dd, 1H, H4, ³J_{4,5a} < 1 Hz, ³J_{4,5b} 1.9 Hz), 4.71 (dd, 1H, H1, ³J_{1,2a} 7.7 Hz, ³J_{1,2b} 5.5 Hz), 4.82 (dt, 1H, H3, ³J_{3,4} 8.3 Hz).

5 Experimenteller Teil

¹³C-NMR: (DMSO-d₆, 100 MHz, 06HES2/2011) δ = 30.4 (C2), 54.5 (OMe), 61.0 (C5), 72.0 (C3), 74.5 (C3), 96.4 (C1).
2D-NMR: 39HES1/2010 COSY, 39HES2/2010 HMQC.

5.6.2.3 2-Deoxy-D-erythro-pentose

Umsetzung im Verhältnis 1:1 nach Methode B.

HRMS: (DEI+) m/z berechnet für C₁₃H₁₇BO₄ [M⁺]: 220.0907,
gefunden: 220.0917.

PhB(α -D-ery-dPenpH₋₂-O^{3,4})

¹³C-NMR: (DMSO-d₆, 100 MHz, 08HES12/2010) δ = 36.5 (C2), 62.4 (C5), 72.4 (C4), 72.8 (C3), 91.4 (C1).

PhB(β -D-ery-dPenpH₋₂-O^{3,4})

¹H-NMR: (DMSO-d₆, 400 MHz, 08HES17/2010) δ = 1.73 (ddd, 1H, H2a, ²J_{2a,2b} 15.1 Hz, ³J_{2a,3} 3.3 Hz), 2.26 (ddd, 1H, H2b, ³J_{2b,3} 3.9 Hz), 3.57 (d, 1H, H5a, ²J_{5a,5b} 13.1 Hz), 3.90 (dd, 1H, H5b), 4.62 (dd, 1H, H4, ³J_{4,5a} <1 Hz, ³J_{4,5b} 1.9 Hz), 4.79–4.83 (m, 1H, H3, ³J_{3,4} 8.1 Hz), 5.02–5.07 (m, 1H, H1, ³J_{1,2a} 8.0 Hz, ³J_{1,2b} 5.2 Hz), 6.31 (d, 1H, O1H).

¹³C-NMR: (DMSO-d₆, 100 MHz, 08HES12/2010) δ = 32.1 (C2), 60.7 (C5), 72.4 (C3), 74.3 (C4), 88.8 (C1).

PhB(α -D-ery-dPenpH₋₂-O^{1,3})

¹H-NMR: (DMSO-d₆, 400 MHz, 08HES17/2010) δ = 1.99–2.11 (m, 2H, H2a & H2b), 3.23–3.28 (m, 1H, H5a), 3.68–3.75 (m, 1H, H5b), 3.73–3.79 (m, 1H, H4), 4.41–4.49 (m, 1H, H3), 5.20 (d, 1H, O4-H), 5.42 (br, 1H, H1).

5 Experimenteller Teil

^{13}C -NMR: (DMSO- d_6 , 100 MHz, 08HES12/2010) δ = 32.3 (C2), 59.5 (C5), 65.9 (C4), 68.4 (C3), 88.4 (C1).

2D-NMR: 08HES18/2010 COSY, 08HES19/2010 HMQC.

5.6.2.4 Methyl-2-deoxy- α -D-lyxo-hexopyranosid

Umsetzung im Verhältnis 1:1 nach Methode A.

HRMS: (DEI+) m/z berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{BO}_4$ [M^+]: 264.1169,
gefunden: 264.1190.

$\text{PhB}(\text{Me-}\alpha\text{-D-lyx-dHexpH}_{-2}\text{-O}^{4,6})$

^1H -NMR: (DMSO- d_6 , 400 MHz, 37HES3/2010) δ = 1.57–1.68 (m, 1H, H2a), 1.70–1.80 (m, 1H, H2b), 3.25 (s, 3H, OMe), 3.87–3.94 (m, 1H, H3), 4.02 (dd, 1H, H6a, $^3J_{6a,5}$ 1.1 Hz, $^2J_{6a,6b}$ 12.1 Hz), 4.23 (dd, 1H, H6b, $^3J_{6b,5}$ 1.9 Hz), 4.76–4.80 (m, 1H, H1), 4.92 (d, 1H, O3-H).

^{13}C -NMR: (DMSO- d_6 , 100 MHz, 39HES4/2010) δ = 32.1 (C2), 54.4 (OMe), 63.6 (C3), 64.4 (C5), 64.9 (C6), 69.8 (C4), 98.6 (C1).

2D-NMR: 39HES5/2010 COSY, 39HES6/2010 HMQC.

5.6.2.5 2-Deoxy-D-lyxo-hexose

Umsetzung im Verhältnis 1:1 nach Methode B.

HRMS: (DEI+) m/z berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BO}_5$ [M^+]: 250.1013,
gefunden: 250.1017.

$\text{PhB}(\alpha\text{-D-lyx-dHexpH}_{-2}\text{-O}^{4,6})$

^1H -NMR: (DMSO- d_6 , 500 MHz, dh39901/2010) δ = 1.59–1.62 (m, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 12.0 Hz), 1.71–1.75 (m, 1H, H2b), 3.96 (dd, 1H, H6a,

5 Experimenteller Teil

$^2J_{6a,6b}$ 12.0 Hz), 3.98–4.04 (sp, 1H, H3), 4.17 (br, 1H, H5, $^3J_{5,6a}$ 1.1 Hz), 4.22–4.25 (m, 1H, H6b), 4.25 (sp, 1H, H4), 4.85 (d, 1H, O3-H), 5.21 (br, 1H, H1), 6.33 (dd, 1H, O1-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (DMSO- d_6 , 125 MHz, dh39902/2010) δ = 33.3 (C2), 63.5 (C3), 63.9 (C5), 65.2 (C6), 70.2 (C4), 91.4 (C1).

PhB(β -D-*lyx*-dHexpH $_2$ -O 4,6)

$^1\text{H-NMR}$: (DMSO- d_6 , 500 MHz, dh39901/2010) δ = 1.52–1.59 (m, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 12.0 Hz), 1.74–1.77 (sp, 1H, H2b), 3.71–3.76 (m, 1H, H3), 4.02 (d, 1H, H6a, $^2J_{6a,6b}$ 11.8 Hz), 4.14–4.15 (m, 1H, H4), 4.22–4.25 (m, 1H, H6b), 4.67–4.71 (m, 1H, H1), 4.95 (d, 1H, O3-H), 6.63 (dd, 1H, O1-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (DMSO- d_6 , 125 MHz, dh39902/2010) δ = 36.1 (C2), 65.0 (C6), 67.4 (C3), 67.8 (C5), 69.0 (C4), 93.8 (C1).

2D-NMR: dh39907pfg_dqf/2010 COSY, dh39908Q/2010 HMQC.

Umsetzung im Verhältnis 2:1 nach Methode B.

HRMS: (DEI+) m/z berechnet für C $_{18}$ H $_{18}$ B $_2$ O $_5$ [M^+]: 336.1340, gefunden: 336.1372.

PhB(D-*lyx*-dHexaH $_4$ -O 3,5 :O 4,6)

$^1\text{H-NMR}$: (Toluol- d_8 , 400 MHz, 26HES13/2010) δ = 1.74 (ddd, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 16.6 Hz, $^3J_{2a,3}$ 5.6 Hz), 2.01 (ddd, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 8.6 Hz), 3.42 (t, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 2.2 Hz), 3.46–3.48 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6a}$ 2.2 Hz, $^3J_{5,6b}$ 2.8 Hz), 3.57 (dd, 1H, H6a, $^2J_{6a,6b}$ 12.1 Hz), 4.03 (dd, 1H, H6b), 4.50–4.54 (m, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 2.2 Hz), 9.31–9.32 (m, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 1.7 Hz, $^3J_{1,2b}$ 1.9 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (Toluol- d_8 , 100 MHz, 26HES6/2010) δ = 47.6 (C2), 64.1 (C5), 65.2 (C6), 68.9 (C4), 69.9 (C3), 197.4 (C1).

5 Experimenteller Teil

PhB(α -D-*lyx*-dHexH₄-O^{1,3}:O^{5,6})

¹H-NMR: (Toluol-d₈, 400 MHz, 26HES13/2010) δ = 1.63 (dd, 1H, H2a, ²J_{2a,2b} 12.3 Hz, ³J_{2a,3} <1 Hz), 2.12–2.16 (m, 1H, H2b, ³J_{2b,3} 2.8 Hz), 3.69 (d, 1H, H4, ³J_{4,5} 1.9 Hz), 3.73–3.79 (m, 1H, H6a), 4.00–4.04 (sp, 1H, H6b), 4.34 (d, 1H, H3, ³J_{3,4} <1 Hz), 5.28 (d, 1H, H1, ³J_{1,2a} <1 Hz, ³J_{1,2b} 3.0 Hz).

¹³C-NMR: (Toluol-d₈, 100 MHz, 26HES6/2010) δ = 47.6 (C2), 64.1 (C5), 65.2 (C6), 68.9 (C4), 69.9 (C3), 197.4 (C1).

2D-NMR: 26HES14/2010 COSY, 26HES15/2010 HMQC.

5.6.2.6 Methyl-2-deoxy- α -D-*arabino*-hexopyranosid

Umsetzung im Verhältnis 1:1 nach Methode A.

HRMS: (DEI+) *m/z* berechnet für C₁₃H₁₇BO₄ [M⁺]: 264.1169,
gefunden: 264.1175.

PhB(Me- α -D-*ara*-dHexpH₂-O^{4,6})

¹H-NMR: (DMSO-d₆, 400 MHz, 38HES1/2010) δ = 1.63 (ddd, 1H, H2a, ²J_{2a,2b} 13.3 Hz, ³J_{2a,3} 11.3 Hz), 2.01 (dd, 1H, H2b, ³J_{2b,3} 5.1 Hz), 3.26 (s, 3H, OMe), 3.62–3.68 (sp, 1H, H3), 3.68–3.73 (sp, 1H, H5, ³J_{5,6b} 5.0 Hz), 3.71–3.79 (sp, 1H, H3), 3.93 (t, 1H, H6a, ²J_{6a,6b} 9.9 Hz), 4.14 (dd, 1H, H6b), 4.81 (d, 1H, H1, ³J_{1,2a} 3.5 Hz, ³J_{1,2b} <1 Hz), 5.3 (d, 1H, O3-H).

¹³C-NMR: (DMSO-d₆, 100 MHz, 38HES2/2010) δ = 38.1 (C2), 54.3 (OMe), 63.8 (C6), 64.6 (C5), 66.2 (C3), 77.0 (C4), 98.5 (C1).

2D-NMR: 38HES3/2010 COSY, 38HES4/2010 HMQC.

5.6.2.7 2-Deoxy-D-arabino-hexose

Umsetzung im Verhältnis 1:1 nach Methode B.

HRMS: (DEI+) m/z berechnet für $C_{12}H_{15}BO_5$ [M^+]: 250.1013,
gefunden: 250.0995.

PhB(α -D-*ara*-dHexpH₂-O^{4,6})

¹H-NMR: (DMSO-d₆, 400 MHz, 30HES5/2010) δ = 1.56–1.63 (m, 1H, H2a), 1.89–1.95 (sp, 1H, H2b), 5.22–5.23 (m, 1H, H1), 6.51 (d, 1H, O1-H).

¹³C-NMR: (DMSO-d₆, 100 MHz, 30HES7/2010) δ = 64.1 (C6), 64.4 (C5), 65.9 (C3), 77.6 (C4), 91.5 (C1).

PhB(β -D-*ara*-dHexpH₂-O^{4,6})

¹H-NMR: (DMSO-d₆, 400 MHz, 30HES5/2010) δ = 1.41–1.50 (m, 1H, H2a), 2.03–2.08 (m, 1H, H2b), 4.83–4.87 (m, 1H, H1), 6.87 (d, 1H, O1-H).

¹³C-NMR: (DMSO-d₆, 100 MHz, 30HES7/2010) δ = 41.5 (C2), 63.8 (C6), 68.0 (C5), 68.6 (C3), 76.9 (C4), 94.2 (C1).

PhB(α -D-*ara*-dHexfH₂-O^{3,5})

¹H-NMR: (DMSO-d₆, 400 MHz, 30HES5/2010) δ = 1.93–2.04 (m, 1H, H2a, ² $J_{2a,2b}$ 14.3 Hz), 2.32 (dd, 1H, H2b), 3.59–3.65 (m, 2H, H6), 4.19–4.21 (m, 1H, H5), 4.27 (d, 1H, H4), 4.71 (dd, 1H, H3), 5.44–5.48 (m, 1H, H1), 6.35 (d, 1H, O1-H).

¹³C-NMR: (DMSO-d₆, 100 MHz, 30HES7/2010) δ = 43.7 (C2), 62.6 (C6), 71.3 (C5), 71.5 (C3), 75.2 (C4), 96.4 (C1).

5 Experimenteller Teil

PhB(β -D-*ara*-dHex/H₂-O^{3,5})

¹H-NMR: (DMSO-d₆, 400 MHz, 30HES5/2010) δ = 1.89–1.95 (sp, 1H, H2a), 2.22–2.29 (m, 1H, H2b), 5.37–5.39 (m, 1H, H1), 6.18 (d, 1H, O1-H).

¹³C-NMR: (DMSO-d₆, 100 MHz, 30HES7/2010) δ = 42.2 (C2), 70.1 (C3), 72.0 (C5), 77.5 (C4), 96.8 (C1).

2D-NMR: 30HES8/2010 COSY, 30HES9/2010 HMQC.

Umsetzung im Verhältnis 2:1 nach Methode B.

HRMS: (DEI+) m/z berechnet für C₁₈H₁₈B₂O₅ [M⁺]: 336.1340, gefunden: 336.1365.

PhB(D-*ara*-dHexaH₄-O^{3,4}:O^{5,6})

¹H-NMR: (Toluol-d₈, 400 MHz, 26HES10/2010) δ = 2.05 (ddd, 1H, H2a, ² $J_{2a,2b}$ 17.1 Hz, ³ $J_{2a,3}$ 5.4 Hz), 2.15 (ddd, 1H, H2b, ³ $J_{2b,3}$ 7.4 Hz), 3.61–3.65 (m, 1H, H4), 3.98–4.02 (sp, 2H, H5 & H6a), 4.09–4.14 (m, 1H, H6b), 4.52–4.57 (m, 1H, H3), 9.24–9.26 (m, 1H, H1, ³ $J_{1,2a}$ 1.3 Hz, ³ $J_{1,2b}$ 1.7 Hz).

¹³C-NMR: (Toluol-d₈, 100 MHz, 26HES3/2010) δ = 49.5 (C2), 68.3 (C6), 75.6 (C3), 78.6 (C5), 83.5 (C4), 197.5 (C1).

PhB(β -D-*ara*-dHex/H₄-O^{1,3}:O^{5,6})

¹H-NMR: (Toluol-d₈, 400 MHz, 26HES10/2010) δ = 1.31 (dt, 1H, H2b), 1.58 (dd, 1H, H2a, ³ $J_{2a,3}$ 1.4 Hz, ² $J_{2a,2b}$ 12.4 Hz), 3.35 (dd, 1H, H4, ³ $J_{4,5}$ 8.9 Hz), 3.92–3.98 (m, 1H, H6a, ² $J_{6a,6b}$ 9.3 Hz), 4.14–4.18 (dd, 1H, H6b), 4.35–4.37 (m, 1H, H3, ³ $J_{3,4}$ 1.9 Hz), 4.44–4.50 (m, 1H, H5, ³ $J_{5,6a}$ 8.0 Hz, ³ $J_{5,6b}$ 6.1 Hz), 5.22 (d, 1H, H1, ³ $J_{1,2a}$ <1 Hz, ³ $J_{1,2b}$ 3.0 Hz).

5 Experimenteller Teil

^{13}C -NMR: (Toluol- d_8 , 100 MHz, 26HES3/2010) $\delta = 38.7$ (C2), 68.9 (C6), 71.4 (C3), 75.0 (C5), 87.7 (C4), 97.1 (C1).

2D-NMR: 26HES11/2010 COSY, 26HES12/2010 HMQC.

5.6.3 Phenylboronsäureester mit 6-Deoxyzuckern

5.6.3.1 Methyl- α -L-fucopyranosid

Umsetzung im Verhältnis 1:1 nach Methode B.

MS: (DEI+) m/z berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{BO}_5$ [M^+]: 264.1,
gefunden: 264.2

$\text{PhB}(\text{Me-}\alpha\text{-L-FucpH}_{-2}\text{-O}^{3,4})$

^1H -NMR: (DMSO- d_6 , 500 MHz, rb1101/2011) $\delta = 1.28$ (d, 3H, H6), 3.32 (s, 3H, OMe), 3.62–3.66 (m, 1H, H2), 4.12 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.6 Hz), 4.47 (dd, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 2.4 Hz), 4.54–4.56 (sp, 2H, H1 & H3), 5.37 (d, 1H, O2-H).

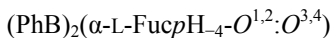
^{13}C -NMR: (DMSO- d_6 , 100 MHz, 23HES6/2011) $\delta = 16.1$ (C6), 54.9 (OMe), 63.6 (C5), 69.3 (C2), 77.0 (C3), 77.5 (C4), 98.5 (C1).

5.6.3.2 L-Fucose

Umsetzung im Verhältnis 2:1 nach Methode B.

MS: (DEI+) m/z berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{O}_5$ [M^+]: 336.1,
gefunden: 336.2.

5 Experimenteller Teil



- ¹H-NMR: (DMSO-d₆, 400 MHz, 14HES14/2010) δ = 1.21 (d, 3H, H₆), 3.72–3.77 (qd, 1H, H₅, ³J_{5,6} 6.3 Hz), 4.66 (dd, 1H, H₄, ³J_{4,5} 1.9 Hz), 4.83 (dd, 1H, H₂, ³J_{2,3} 1.9 Hz), 5.14 (dd, 1H, H₃, ³J_{3,4} 8.5 Hz), 5.95 (d, 1H, H₁, ³J_{1,2} 6.1 Hz).
- ¹³C-NMR: (DMSO-d₆, 100 MHz, 14HES15/2010) δ = 15.4 (C₆), 63.4 (C₅), 71.7 (C₂), 73.0 (C₃), 74.5 (C₄), 97.2 (C₁).

5.6.3.3 Methyl- α -L-rhamnopyranosid

Umsetzung im Verhältnis 1:1 nach Methode B.

- MS: (DEI+) *m/z* berechnet für C₁₃H₁₇BO₅ [M⁺]: 264.1,
gefunden: 264.2



- ¹H-NMR: (DMSO-d₆, 500 MHz, rb1001/2011) δ = 1.19 (d, 3H, H₆), 3.04–3.08 (m, 1H, H₄, ³J_{4,5} 9.8 Hz), 3.31 (s, 3H, OMe), 3.47–3.53 (m, 1H, H₅, ³J_{5,6} 6.2 Hz), 4.37–4.40 (m, 1H, H₃), 4.47 (d, 1H, H₂, ³J_{2,3} 7.5 Hz), 4.96 (s, 1H, H₁, ³J_{1,2} <1 Hz), 5.57 (d, 1H, O₄-H).
- ¹³C-NMR: (DMSO-d₆, 100 MHz, 23HES2/2011) δ = 17.6 (C₆), 54.2 (OMe), 65.0 (C₅), 75.3 (C₄), 78.5 (C₂), 79.5 (C₃), 98.3 (C₁).

5.6.3.4 L-Rhamnsoe

Umsetzung im Verhältnis 2:1 nach Methode B.

- MS: (DEI+) *m/z* berechnet für C₁₈H₁₈B₂O₅ [M⁺]: 336.1,
gefunden: 336.4

5 Experimenteller Teil

(PhB)₂(β-L-RhapH₄-O^{1,2}:O^{3,5}):

¹H-NMR: (DMSO-d₆, 400 MHz, 24HES5/2010) δ = 1.34 (d, 3H, H₆), 4.21 (t, 1H, H₄, ³J_{4,5} 3.0 Hz), 4.26–4.32 (m, 1H, H₅, ³J_{5,6} 6.6 Hz), 4.78–4.84 (sp, 1H, H₃, ³J_{3,4} 3.0 Hz), 5.26 (t, 1H, H₂, ³J_{2,3} 5.0 Hz), 6.05 (d, 1H, H₁, ³J_{1,2} 5.0 Hz).
¹³C-NMR: (DMSO-d₆, 100 MHz, 24HES4/2010) δ = 20.3 (C₆), 66.7 (C₅), 67.6 (C₃), 78.3 (C₄), 80.0 (C₂), 104.8 (C₁).

PhB(α-L-RhapH₂-O^{2,3}):

¹H-NMR: (DMSO-d₆, 400 MHz, 24HES5/2010) δ = 1.16 (d, 3H, H₆), 3.79–3.88 (sp, 2H, H₃ & H₅), 4.78–4.84 (sp, 1H, H₂), 5.08–5.11 (m, 1H, H₄), 5.22–5.25 (m, 1H, H₁), 6.61 (d, 1H, O₁-H).
¹³C-NMR: (DMSO-d₆, 100 MHz, 24HES4/2010) δ = 21.4 (C₆), 63.3 (C₅), 80.7 (C₄), 83.4 (C₃), 86.2 (C₂), 100.7 (C₁).

PhB(α-L-RhapH₂-O^{2,3}):

¹³C-NMR: (DMSO-d₆, 100 MHz, 24HES4/2010) δ = 17.7 (C₆), 64.7 (C₅), 75.1 (C₄), 77.4 (C₂), 80.0 (C₃), 93.7 (C₁).

2D-NMR: 24HES6/2010 COSY, 24HES7/2010 HMQC.

5.6.4 Phenylboronsäureester mit 2,6-Dideoxyzuckern

5.6.4.1 2,6-Dideoxy-D-ribo-hexose

Umsetzung im Verhältnis 2:1 nach Methode B.

PhB(α-D-ribo-2,6dHexpH₂-O^{1,3})

¹H-NMR: (DMSO-d₆, 400 MHz, 08HES4/2012) δ = 1.22 (d, 3H, H₆), 2.03 (dt, 1H, H_{2a}, ²J_{2a,2b} 13.7 Hz, ³J_{2a,3} 1.9 Hz), 2.08 (ddd, 1H, H_{2b},

5 Experimenteller Teil

$^3J_{2b,3}$ 4.4 Hz), 3.25–3.29 (m, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 9.6 Hz), 3.46–3.53 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.1 Hz), 4.37–4.40 (m, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 2.5 Hz), 5.22 (d, 1H, O4-H), 5.41–5.42 (m, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 1.9 Hz, $^3J_{1,2b}$ 1.9 Hz).
 $^{13}\text{C-NMR}$: (DMSO- d_6 , 100 MHz, 08HES2/2012) δ = 17.6 (C6), 33.1 (C2), 66.0 (C5), 68.6 (C3), 72.3 (C4), 89.0 (C1).

PhB(α -D-*ribo*-2,6dHexpH $_2$ -O 3,4)

$^1\text{H-NMR}$: (DMSO- d_6 , 400 MHz, 08HES4/2012) δ = 1.27 (d, 3H, H6), 1.76 (ddd, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 10.4 Hz), 2.31 (dt, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 13.7 Hz, $^3J_{2a,3}$ 5.8 Hz), 3.90–3.97 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.1 Hz), 4.15–4.19 (m, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 8.2 Hz), 4.68 (ddd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 7.7 Hz), 5.04–5.08 (m, 1H, H1, $^3J_{1,2a}$ 5.5 Hz, $^3J_{1,2b}$ 8.3 Hz), 6.36 (d, 1H, O1-H).
 $^{13}\text{C-NMR}$: (DMSO- d_6 , 100 MHz, 08HES2/2012) δ = 18.9 (C6), 34.5 (C2), 65.1 (C5), 72.9 (C3), 79.4 (C4), 89.4 (C1).

PhB(β -D-*ribo*-2,6dHexpH $_2$ -O 3,4)

$^1\text{H-NMR}$: (DMSO- d_6 , 400 MHz, 08HES4/2012) δ = 1.28 (d, 3H, H6), 1.88–1.95 (m, 1H, H2a, $^2J_{2a,2b}$ 14.7 Hz), 2.22 (dt, 1H, H2b, $^3J_{2b,3}$ 3.0 Hz), 3.39–3.48 (sp, 1H, H5, $^3J_{5,6}$ 6.3 Hz), 4.10 (dd, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 8.8 Hz), 4.76–4.82 (m, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 6.6 Hz), 4.90–4.96 (m, 1H, H1, $^3J_{1,2b}$ 3.0 Hz), 6.68 (d, 1H, O1-H).
 $^{13}\text{C-NMR}$: (DMSO- d_6 , 100 MHz, 08HES2/2012) δ = 18.8 (C6), 35.1 (C2), 71.5 (C5), 74.9 (C3), 77.0 (C4), 91.7 (C1).

5.6.5 Phenylboronsäureester weiterer Kohlenhydrate

5.6.5.1 3-*O*-Methyl-D-glucose

Umsetzung im Verhältnis 1:1 nach Methode B.

HRMS: (DEI+) m/z berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{BO}_6$ [M^+]: 280.1118,
gefunden: [M^+] wird nicht gefunden.

5 Experimenteller Teil

PhB(3-*O*-Me- α -D-Glc ρ H₂-*O*^{4,6}):

¹H-NMR: (DMSO-d₆, 400 MHz, 10H1/2010) δ = 3.38 (sp, 1H, H₂), 3.66 (s, 3H, OMe), 5.02 (sp 1H, H₁), 6.79 (d, 1H, O1-H).

¹³C-NMR: (DMSO-d₆, 100 MHz, 10H2/2010) δ = 60.2 (OMe), 63.8 (C₅), 64.1 (C₆), 71.6 (C₂), 75.6 (C₄), 81.5 (C₃), 93.2 (C₁).

PhB(3-*O*-Me- β -D-Glc ρ H₂-*O*^{4,6}):

¹H-NMR: (DMSO-d₆, 400 MHz, 10H1/2010) δ = 3.12–3.15 (m, 1H, H₂), 3.66 (s, 3H, OMe), 4.52–4.56 (m, 1H, H₁), 5.36 (d, 1H, O2-H), 6.99 (d, 1H, O1-H).

¹³C-NMR: (DMSO-d₆, 100 MHz, 10H2/2010) δ = 60.2 (OMe), 63.7 (C₆), 67.2 (C₅), 74.3 (C₂), 75.0 (C₄), 84.4 (C₃), 97.6 (C₁).

PhB(3-*O*-Me- α -D-Glc ρ H₂-*O*^{1,2}):

¹³C-NMR: (DMSO-d₆, 100 MHz, 11HES8/2010) δ = 63.4 (C₆), 67.7 (C₅), 78.6 (C₄), 82.1 (C₂), 83.0 (C₃), 105.1 (C₁).

PhB(3-*O*-Me- α -D-Glc ρ H₄-*O*^{1,2}:*O*^{5,6}):

¹H-NMR: (DMSO-d₆, 400 MHz, 10H1/2010) δ = 3.43 (s, 3H, OMe), 3.98 (d, 1H, H₃, ³*J*_{3,4} 3.4 Hz), 4.27–4.31 (m, 2H, H₆, ²*J*_{6a,6b} 9.2 Hz), 4.33 (dd, 1H, H₄, ³*J*_{4,5} 6.8 Hz), 4.88 (ddd, 1H, H₅, ³*J*_{5,6a} 8.0 Hz, ³*J*_{5,6b} 4.3 Hz), 5.03 (d, 1H, H₂, ³*J*_{2,3} <1 Hz), 6.28 (d, 1H, H₁, ³*J*_{1,2} 4.3 Hz).

¹³C-NMR: (DMSO-d₆, 100 MHz, 10H2/2010) δ = 57.3 (OMe), 66.9 (C₆), 74.4 (C₅), 80.3 (C₄), 82.3 (C₂), 83.6 (C₃), 105.3 (C₁).

5 Experimenteller Teil

Umsetzung im Verhältnis 2:1 nach Methode B.

HRMS: (DEI+) m/z berechnet für $C_{19}H_{20}B_2O_6$ [M^+]: 366.1446,
gefunden: 366.1454.

PhB(3-*O*-Me- α -D-Glc/H₄- $O^{1,2}$: $O^{5,6}$)

1H -NMR: (Toluol- d_8 , 400 MHz, 01HES1/2011) δ = 3.06 (s, 3H, OMe),
3.61 (d, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ 3.3 Hz), 4.00 (dd, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ 6.5 Hz),
4.13 (dd, 1H, H6a, $^2J_{6a,6b}$ 9.3 Hz), 4.26 (dd, 1H, H6b), 4.30 (d,
1H, H2, $^3J_{2,3}$ <1 Hz), 4.57–4.63 (m, 1H, H5, $^3J_{5,6a}$ 8.3 Hz, $^3J_{5,6b}$
7.2 Hz), 5.82 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ 4.4 Hz).

^{13}C -NMR: (Toluol- d_8 , 100 MHz, 01HES2/2011) δ = 57.6 (OMe), 68.6 (C6),
74.4 (C5), 81.4 (C4), 83.6 (C2), 84.5 (C3), 106.0 (C1).

2D-NMR: Toluol- d_8 : 02HES1/2011 COSY, 02HES2/2011 HMQC.
DMSO- d_6 : js407pfg_dfq/2010 COSY, js408Q/2010 HMQC.

5.7 Darstellung der kristallinen Verbindungen

5.7.1 Darstellung kristalliner Palladiumkomplexe

5.7.1.1 $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-ery-dPenpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (1)

Reagenzien: Methyl-2-deoxy- β -D-*erythro*-pentopyranosid, Pd-chxn, Eis, Aceton.

Durchführung: 0.089 g (0.60 mmol) Methyl-2-deoxy- β -D-*erythro*-pentopyranosid werden in 3 mL 0.3 M Pd-chxn gelöst und zwei Stunden unter Eiskühlung gerührt. 1 mL der gelben Lösung wird mit Aceton überschichtet und bei 4 °C gelagert. Innerhalb einer Woche bilden sich gelbe Kristalle. Die Kristallisation wird bei einer Ausbeute von etwa 5 % unterbrochen.

Messcode: pn063

5.7.1.2 $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-L-ery-dPenpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})] \cdot 2.25 \text{ H}_2\text{O}$ (2)

Reagenzien: 2-Deoxy-L-*erythro*-pentose, Pd-tmen, Eis, Aceton.

Durchführung: 0.054 g (0.40 mmol) 2-Deoxy-L-*erythro*-pentose werden in 2 mL 0.3 M Pd-tmen gelöst und zwei Stunden unter Eiskühlung gerührt. 1 mL der gelben Lösung wurde mit Aceton überschichtet und bei 4 °C gelagert. Nach etwa acht Wochen bilden sich gelbe Kristalle. Die Kristallisation wird bei einer Ausbeute von etwa 5 % unterbrochen.

Messcode: pn265

5.7.1.3 $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-D-lyx-dHexpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (3)

Reagenzien: Methyl-2-deoxy- α -D-*lyxo*-hexopyranosid, Pd-chxn, Eis, Aceton.

Durchführung: 0.053 g (0.29 mmol) Methyl-2-deoxy- α -D-*lyxo*-hexopyranosid werden in 2 mL 0.3 M Pd-chxn gelöst und zwei Stunden unter Eiskühlung gerührt.

5 Experimenteller Teil

Durch Eindiffundieren von Aceton über die Gasphase bei 4 °C kommt es nach einer Woche zur Ausbildung von gelben Kristallen. Die Kristallisation wird bei einer Ausbeute von etwa 5 % unterbrochen.

Messcode: pn221

5.7.1.4 $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-L-FucpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{2,3})] \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ (4)

Reagenzien: Methyl- α -L-fucopyranosid, Pd-chxn, Eis, Aceton.

Durchführung: 0.088 g (0.49 mmol) Methyl- α -L-fucopyranosid werden in 2 mL 0.3 M Pd-chxn gelöst und zwei Stunden unter Eiskühlung gerührt. Durch Eindiffundieren von Aceton über die Gasphase bei 4 °C kommt es nach sechs Woche zur Ausbildung von gelben Kristallen. Die Kristallisation wird bei einer Ausbeute von etwa 5 % unterbrochen.

Messcode: pn378

5.7.1.5 $[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\beta\text{-D-FucpH}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2}:\kappa\text{O}^{3,4})] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ (5)

Reagenzien: D-Fucose, Pd-chxn, Eis, Aceton.

Durchführung: 0.027 g (0.17 mmol) D-Fucose werden in 2 mL 0.28 M Pd-chxn gelöst und zwei Stunden unter Eiskühlung gerührt. Durch Eindiffundieren von Aceton über die Gasphase bei 4 °C kommt es nach zwei Tagen zur Ausbildung von gelben Kristallen. Die Kristallisation wird bei einer Ausbeute von etwa 5 % unterbrochen.

Messcode: oo113

5.7.1.6 $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-L-RhapH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (6)

Reagenzien: L-Rhamnose, Pd-chxn, Eis, Aceton.

Durchführung: 0.031 g (0.17 mmol) L-Rhamnose Monohydrat werden in 2 mL 0.28 M Pd-chxn gelöst und vier Stunden unter Eiskühlung gerührt. Durch Eindiffundieren von Aceton über die Gasphase bei 4 °C kommt es innerhalb einer Woche zur Ausbildung von gelben Kristallen. Die Kristallisation wird bei einer Ausbeute von etwa 5 % unterbrochen.

Messcode: oo092

5.7.1.7 $[\text{Pd}(\text{chxn})(3\text{-O-Me-}\alpha\text{-D-GlcpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (7)

Reagenzien: 3-O-Methyl-D-glucose, Pd-chxn, Eis, Aceton.

Durchführung: 0.108 g (0.562 mmol) 3-O-Methyl-D-glucose werden in 2 mL 0.28 M Pd-chxn gelöst und zwei Stunden unter Eiskühlung gerührt. Durch Eindiffundieren von Aceton über die Gasphase bei 4 °C kommt es nach 2 Tagen zur Ausbildung von gelben Kristallen. Die Kristallisation wird bei einer Ausbeute von etwa 5 % unterbrochen.

Messcode: on126

5.7.2 Darstellung kristalliner Phenylboronsäureester

5.7.2.1 $\text{PhB}(\text{Me-}\beta\text{-D-ery-dPenpH}_{-2}\text{-}\text{O}^{3,4})$ (8)

Reagenzien: Methyl- β -D-*erythro*-pentopyranosid, Phenylboronsäure, Dioxan, Dichlormethan.

Durchführung: 0.148 g (1.00 mmol) Methyl-2-deoxy- β -D-*erythro*-pentopyranosid und 0.122 g Phenylboronsäure (1.00 mmol) werden mit 20 mL Dioxan versetzt und am Wasserabscheider refluxiert, bis 10 mL Destillat abgetrennt sind. Das restliche

5 Experimenteller Teil

Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Öl in 10 mL Dichlormethan aufgenommen. Langsames Durch Verdampfen des Lösungsmittels bei 4 °C wird das Produkt in Form von farblosen Nadeln erhalten. Die Kristallisation wird bei einer Ausbeute von etwa 20 % unterbrochen.

Messcode: nn431

5.7.2.2 PhB(β -D-*ery*-dPenpH₂-O^{3,4}) (9)

Reagenzien: 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose, Phenylboronsäure, Dioxan, Dichlormethan.

Durchführung: 0.134 g (1.00 mmol) 2-Deoxy-D-*erythro*-pentopyranose und 0.122 g Phenylboronsäure (1.00 mmol) werden mit 20 mL Dioxan versetzt und am Wasserabscheider refluxiert bis 13 mL Destillat abgetrennt sind. Das restliche Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10 mL Dichlormethan aufgenommen. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur wird das Produkt in Form von farblosen Kristallblöcken erhalten. Die Kristallisation wird bei einer Ausbeute von etwa 20 % unterbrochen.

Messcode: nn232 (po049: analog mit 2-Deoxy-L-*erythro*-pentose)

5.7.2.3 PhB(Me- α -D-*lyx*-dHexpH₂-O^{4,6}) (10)

Reagenzien: Methyl-2-deoxy- α -D-*lyxo*-hexopyranosid, Phenylboronsäure, Dioxan, Dichlormethan.

Durchführung: 0.10 g (0.56 mmol) Methyl-2-deoxy- α -D-*lyxo*-hexopyranosid und 0.082 g Phenylboronsäure (0.67 mmol) werden mit 15 mL Dioxan versetzt und am Wasserabscheider refluxiert bis 10 mL Destillat abgetrennt sind. Das restliche Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10 mL Dichlormethan aufgenommen. Durch langsames Verdampfen des

5 Experimenteller Teil

Lösungsmittels bei 4 °C wird das Produkt in Form von farblosen Kristallblöcken erhalten. Die Kristallisation wird bei einer Ausbeute von etwa 20 % unterbrochen.

Messcode: nn463

5.7.2.4 PhB(β -D-*lyx*-dHexpH₂-O^{4,6}) · 0.5 CH₂Cl₂ (11)

Reagenzien: 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose, Phenylboronsäure, Dioxan, Dichlormethan.

Durchführung: 0.328 g (2.00 mmol) 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose und 0.244 g (2.00 mmol) Phenylboronsäure werden mit 10 mL Dioxan versetzt und am Wasserabscheider refluxiert bis 6 mL Destillat abgetrennt sind. Das restliche Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Öl in 4 mL Dichlormethan gelöst. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei 4 °C liefert ein farbloses kristallines Produkt. Nach Umkristallisation aus Dichlormethan wird das Produkt in Form von oktaederförmigen, farblosen Kristallen erhalten. Die Kristallisation wird bei einer Ausbeute von etwa 20 % unterbrochen.

Messcode: no081

5.7.2.5 PhB(Me- α -D-*ara*-dHexpH₂-O^{4,6}) (12)

Reagenzien: Methyl-2-deoxy- α -D-*arabino*-hexopyranosid, Phenylboronsäure, Dioxan, Dichlormethan.

Durchführung: 0.358 g (2.00 mmol) Methyl-2-deoxy- α -D-*lyxo*-hexopyranosid und 0.244 g Phenylboronsäure (2.00 mmol) werden mit 25 mL Dioxan versetzt und am Wasserabscheider refluxiert bis 20 mL Destillat abgetrennt sind. Das restliche Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10 mL Dichlormethan aufgenommen. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei 4 °C wird das Produkt in Form von farblosen Nadeln erhalten. Die Kristallisation wird bei einer Ausbeute von etwa 20 % unterbrochen.

Messcode: nn406

5.7.2.6 (PhB)₂(3-*O*-Me- α -D-GlcF_{H-4}-O^{1,2}:O^{5,6}) (13)

Reagenzien: Methyl-2-deoxy- α -D-*arabino*-hexopyranosid, Phenylboronsäure, Dioxan, Diethylether.

Durchführung: 0.194 g (1.00 mmol) Methyl-2-deoxy- α -D-*lyxo*-hexopyranosid und 0.244 g Phenylboronsäure (2.00 mmol) werden mit 15 mL Dioxan versetzt und am Wasserabscheider refluxiert bis 10 mL Destillat abgetrennt sind. Das restliche Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10 mL Diethylether aufgenommen. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei 4 °C wird das Produkt in Form von farblosen Nadeln erhalten. Die Kristallisation wird bei einer Ausbeute von etwa 20 % unterbrochen.

Messcode: oo077

5.7.3 Darstellung von weiteren kristallinen Verbindungen

5.7.3.1 Methyl-2-deoxy- β -D-*erythro*-pentopyranosid · ¹/₈ MeOH (14)

Reagenzien: Methyl-2-deoxy- β -D-*erythro*-pentopyranosid, Diethylether, Methanol.

Durchführung: Durch Umkristallisieren von Methyl-2-deoxy- β -D-*erythro*-pentopyranosid (Kapitel 5.4.1) aus Diethylether/Methanol werden stäbchenförmige Kristalle erhalten. Die Ausbeute beträgt 65 % bezogen auf die eingesetzte Menge an 2-Deoxy-D-*erythro*-pentose (siehe Kapitel 5.4.1).

Messcode: pn057

5.7.3.2 Methyl-2-deoxy- α -D-*lyxo*-hexopyranosid (15)

Reagenzien: Methyl-2-deoxy- α -D-*lyxo*-hexopyranosid, Ethylacetat.

Durchführung: Durch Umkristallisieren von Methyl-2-deoxy- α -D-*lyxo*-hexopyranosid (Kapitel 5.4.2) aus Ethylacetat werden farblose Kristallplättchen erhalten. Die Ausbeute beträgt 25 % bezogen auf die eingesetzte Menge an 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose (siehe Kapitel 5.4.3).

Messcode: nn430

5.7.3.3 2-Deoxy- α -D-*arabino*-hexose (16)

Reagenzien: 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose, Phenylboronsäure, Methanol, Aceton.

Durchführung: Farblose, stäbchenförmige Kristalle wurden bei dem Versuch einen Phenylboronsäureester von 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose zu kristallisieren erhalten. 0.164 g (1.00 mmol) 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose wird in 1 mL Wasser gelöst und eine Lösung von 0.122 g (1.00 mmol) Phenylboronsäure in 1 mL Methanol zugesetzt. Die Reaktionslösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gelöst und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in Aceton gelöst und die Kristalle durch langsames Eindampfen der Lösung erhalten. Die Ausbeute beträgt <1 %.

Messcode: on180

5.7.3.4 B(OH)(α/β -D-*lyx*-dHexpH₋₂-O^{4,6}) (17)

Reagenzien: 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose, Borsäure, Dioxan, Aceton.

Durchführung: 0.127 g (2.05 mmol) Borsäure und 0.323 g (1.97 mmol) 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose werden mit 25 mL Dioxan versetzt und am Wasserabscheider refluxiert bis 15 mL Destillat abgetrennt sind. Das restliche Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10 mL Aceton aufgenommen. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels wird das Produkt in Form von farblosen Kristallblöcken erhalten. Die Kristallisation wird bei einer Ausbeute von etwa 20 % unterbrochen.

Messcode: no116

6 Anhang

6.1 ¹³C-NMR-Verschiebungen der freien Kohlenhydrate

6.1.1 Chemische Verschiebungen in Wasser

Zur Referenzierung wurde den wässrigen Probelösungen ein Tropfen Methanol zugesetzt ($\delta_{\text{MeOH}} = 49.5 \text{ ppm}$).^[106] Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe
Methyl-2-deoxy- α -D- <i>erythro</i> -pentopyranosid		101.2	34.4	67.6	67.1	65.2		56.7
Methyl-2-deoxy- β -D- <i>erythro</i> -pentopyranosid		99.2	32.5	64.6	67.9	63.2		55.2
2-Deoxy-D- <i>erythro</i> -pentose	<i>ap</i>	94.4	35.7	68.0	67.1	66.6		
	<i>βp</i>	92.2	34.3	65.2	67.9	63.4		
	<i>αf^a</i>	98.6	41.7	71.5	85.9	62.1		
	<i>βf^a</i>	98.7	41.6	71.8	86.4	63.2		
2-Deoxy-D- <i>erythro</i> -pentofuranose-5-phosphat	<i>αf</i>	98.7	41.2	71.7	85.1	64.3		
	<i>βf</i>	99.0	41.4	72.2	85.4	65.2		
Methyl-2-deoxy- α -D- <i>lyxo</i> -hexopyranosid		99.1	32.1	65.5	68.3	71.6	62.4	55.0
2-Deoxy-D- <i>lyxo</i> -hexose	<i>ap</i>	92.1	32.6	65.2	68.4	71.3	62.3	
	<i>βp</i>	94.5	35.4	68.6	67.3	75.9	62.0	
	<i>αf</i>	98.6	42.0	–	86.0	–	63.4	
	<i>βf</i>	99.0	41.9	–	85.4	–	63.6	
Methyl-2-deoxy- α -D- <i>arabino</i> -hexopyranosid		98.8	37.1	68.8	71.6	72.6	61.3	54.9
2-Deoxy- α -D- <i>arabino</i> -hexose	<i>ap</i>	91.9	37.9	68.6	71.8	72.7	61.4 ^a	
	<i>βp</i>	94.0	40.2	71.1	71.5	76.7	61.6 ^a	
Methyl- α -L-fucopyranosid ^a		99.6	68.5	70.2	72.4	66.9	15.8	55.6
L-Fucose	<i>ap</i>	92.7	68.7	69.9	72.5	66.8	16.0	
	<i>βp</i>	96.8	72.3	73.5	72.0	71.3	16.0	

Fortsetzung auf der folgenden Seite

6 Anhang

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe
Methyl- α -L-rhamnopyranosid ^a		101.4	70.6	70.9	72.6	68.9	17.1	55.2
L-Rhamnose ^b	<i>ap</i>	94.5	71.4	70.5	72.8	68.7	17.3	
	<i>βp</i>	94.0	71.9	73.4	72.4	72.4	17.3	
2,6-Dideoxy-D- <i>ribo</i> -hexose	<i>ap</i>	91.5	35.6	67.4	72.5	65.8	18.1	
	<i>βp</i>	92.0	39.0	68.1	73.0	70.1	18.0	
	<i>af</i>	98.6	41.9	71.6	89.9	68.3	18.5	
	<i>βf</i>	98.8	42.2	70.7	89.8	67.7	17.4	
Methyl-2,6-dideoxy- α -L- <i>arabino</i> -hexopyranosid		98.8	37.5	68.7 ^c	77.2	68.5 ^c	17.3	55.0
2,6-Dideoxy- α -L- <i>arabino</i> -hexose	<i>ap</i>	91.8	38.2	68.6 ^c	77.5	68.3 ^c	17.4	
	<i>βp</i>	93.8	40.4	70.8	76.9	72.5	17.6	
3- <i>O</i> -Methyl-D-glucose ^a	<i>ap</i>	92.7	71.6	83.4	69.7	72.1	61.1	60.7
	<i>βp</i>	96.5	74.1	86.0	69.6	76.5	61.3	60.4
4-Chlor-4-deoxy-D-galactose	<i>ap</i>	93.0	68.8	68.8	63.7	69.9	62.1	
	<i>βp</i>	97.4	72.1	72.4	62.6	74.4	61.9	

^a Zuordnung nach K. Bock, C. Pedersen, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1983**, 41, 27–66.^[98] ^b Zuordnung nach C. Laffite et al., *Carbohydr. Res.* **1978**, 67, 105–115.^[127]

^c Zuordnung könnte vertauscht sein.

6.1.2 Chemische Verschiebungen in Dimethylsulfoxid

Die Spektren wurden auf das ^{13}C -NMR-Signal von DMSO- d_6 referenziert ($\delta_{\text{DMSO}} = 39.52 \text{ ppm}$).^[106] Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe
Methyl-2-deoxy- α -D- <i>erythro</i> -pentopyranosid		100.4	35.0	67.1	66.6	65.1		55.3
Methyl-2-deoxy- β -D- <i>erythro</i> -pentopyranosid		98.6	34.1	64.3	67.3	63.2		54.5
2-Deoxy-D- <i>erythro</i> -pentose	αp	93.7	36.8	67.6	66.6	65.2		
	βp	91.3	36.6	65.1	67.4	63.1		
	αf	97.0	42.3	70.6	84.4	61.7		
	βf	97.6	42.5	71.0	86.3	—		
2-Deoxy-D- <i>erythro</i> -pentofuranose-5-phosphat	αf	98.7	41.2	71.7	85.1	64.3		
	βf	99.0	41.4	72.2	85.4	65.2		
Methyl-2-deoxy- α -D- <i>lyxo</i> -hexopyranosid		98.0	32.7	64.8	67.4	71.3	61.1	53.9
2-Deoxy-D- <i>lyxo</i> -hexose	αp	90.9	33.9	64.6	67.6	70.6	61.0	
	βp	94.0	36.8	68.2	66.5	75.3	60.9	
	αf	97.3	43.2	71.2 ^a	85.4	70.7 ^a	63.2 ^a	
	βf	97.4	43.2	70.1 ^a	83.4	70.5 ^a	63.0 ^a	
Methyl-2-deoxy- α -D- <i>arabino</i> -hexopyranosid		97.7	37.9	68.1	71.7	73.1	61.1	53.8
2-Deoxy-D- <i>arabino</i> -hexose	αp	90.6	39.1	67.8	72.2 ^b	72.5 ^b	61.3	
	βp	93.5	41.4	70.9	71.7	76.9	61.4	
2-Deoxy-D- <i>arabino</i> -hexose-6-phosphat	αp	91.7	37.6	67.8	71.0	71.9	63.1	
	βp	93.8	39.8	70.2	70.7	75.7	63.3	
Methyl- α -L-fucopyranosid		100.3	68.1	69.7	71.6	65.7	16.5	54.5
L-Fucose	αp	92.6	68.5	69.5	71.8	65.1	16.6	
	βp	97.3	71.2 ^a	73.6 ^a	69.6 ^a	—	16.7	
	αf^c	95.3	77.7	75.2	85.7	67.3	19.7	
	βf^c	101.6	83.0	76.9	85.7	66.1	19.8	

Fortsetzung auf der folgenden Seite

6 Anhang

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe
Methyl- α -L-rhamnopyranosid		101.1	70.4	70.8	72.0	68.3	17.9	54.0
L-Rhamnose	αp	94.1	71.6	70.5	72.5	67.8	18.1	
	βp	94.1	*	73.6	71.7–71.9*		18.0	
D-Digitoxose ^d	αp	90.7	35.8	67.4	72.4	63.5	17.9	
	βp	91.1	39.8	67.3	72.8	68.7	18.3	
	αf	97.4	42.4	70.5	88.5	66.6	19.3	
	βf	97.6	42.8	70.4	89.9	67.2	19.4	
3-O-Methyl-D-glucose	αp	92.3	72.0	83.5	69.8	72.0	61.1	59.9
	βp	96.9	74.5	86.8	69.6	76.7	61.1	59.9

^a Zuordnung unsicher. ^b Zuordnung könnte vertauscht sein. ^c Zuordnung nach S. J. Angyal, *Carbohydr. Res.* **1994**, 263, 1–11. ^[128] ^d Verschiebungen übernommen aus: B. Coxon, *Magn. Reson. Chem.* **1986**, 24, 1008–1012.

6.2 Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

Tabelle 6.2.1: Kristallographische Daten von $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-ery-dPenpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-ery-dPenpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})] \cdot 2.25 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**) und $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-D-lyx-dHexpH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**3**).

	1	2	3
Messcode/CCDC	pn063/878095	pn265/878096	pn221/878097
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{28.50}\text{N}_2\text{O}_{6.25}\text{Pd}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_8\text{Pd}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	402.78	395.27	450.82
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_12_12_1$	$P2_1$
$a/\text{\AA}$	12.8876(4)	5.38840(10)	9.8742(3)
$b/\text{\AA}$	8.4023(2)	16.7031(3)	8.1320(3)
$c/\text{\AA}$	16.0531(5)	17.9238(4)	12.2594(4)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	98.1170(16)	90	105.576(2)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	1720.90(9)	1613.20(6)	948.24(5)
Z	4	4	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.55463(8)	1.62752(6)	1.57896(8)
μ/mm^{-1}	1.104	1.177	1.018
Kristallgröße/mm	$0.16 \times 0.14 \times 0.10$	$0.16 \times 0.03 \times 0.01$	$0.27 \times 0.23 \times 0.03$
Temperatur/K	173(2)	173(2)	173(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	3.21–27.09	3.33–27.49	3.30–27.49
Reflexe für Metrik	7182	6307	3865
Reflexe gemessen	13666	12562	6979
unabh. Reflexe	7295	3683	4029
R_{int}	0.0320	0.0347	0.0472
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0496	0.0320	0.0637
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	5619	3461	3605
x, y (Wichtung)	0.0246, 0.7219	0.0400, 1.3941	0.0350, 0.4549
Verfeinerung	^a	^b	^a
Flack-Parameter	–0.04(2)	–0.03(4)	–0.05(4)
Parameter	402	194	237
restraints	13	0	10
$R(F_{\text{obs}})$	0.0326	0.0303	0.0366
$R_w(F^2)$	0.0716	0.0768	0.0815
S	1.033	1.101	1.049
shift/error _{max}	0.001	0.001	0.001
min./max. Restdichte/ e \AA^{-3}	–0.708/1.017	–0.675/0.767	–1.011/1.035

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome, sowie an freie Hydroxygruppen gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die O–H- und H \cdots H-Abstände der Kristallwassermoleküle wurden auf 0.84(2) Å und 1.31(2) Å fixiert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome, sowie an freie Hydroxygruppen gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden nicht berücksichtigt.

6 Anhang

Tabelle 6.2.2: Kristallographische Daten von $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-L-FucpH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{2,3})] \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**4**), $[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\beta\text{-D-FucpH}_4\text{-}\kappa\text{O}^{1,2};\kappa\text{O}^{3,4})] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ (**5**) und $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-L-RhapH}_2\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**6**).

	4	5	6
Messcode/CCDC	pn378/–	oo113/–	oo092/–
Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_{7.50}\text{Pd}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Pd}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_7\text{Pd}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	441.81	799.51	420.78
Kristallsystem	monoklin	monoklin	hexagonal
Raumgruppe	$C2$	$C2$	$P6_322$
$a/\text{\AA}$	19.4532(5)	33.651(3)	25.1604(7)
$b/\text{\AA}$	7.0481(2)	7.8848(4)	25.1604(7)
$c/\text{\AA}$	13.2420(4)	12.9073(12)	12.7784(3)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	101.622(2)	105.214(8)	90
$\gamma/^\circ$	90	90	120
$V/\text{\AA}^3$	1778.36(9)	3304.7(5)	7005.5(3)
Z	4	4	12
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.65020(8)	1.6070(2)	1.197
μ/mm^{-1}	1.082	1.157	0.819
Kristallgröße/mm	$0.11 \times 0.09 \times 0.03$	$0.26 \times 0.24 \times 0.06$	$0.37 \times 0.18 \times 0.13$
Temperatur/K	173(2)	200(2)	173(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	3.025	2.48	2.48
θ -Bereich/ $^\circ$	3.14–27.49	4.20–26.27	4.24–23.36
Reflexe für Metrik	3580	8131	6225
Absorptionskorrektur	–	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	–	0.85089–1.00000	0.89865–1.00000
Reflexe gemessen	7186	12265	14279
unabh. Reflexe	4074	6484	3409
R_{int}	0.0237	0.0300	0.0384
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0370	0.0456	0.0547
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3869	5820	2542
x, y (Wichtung)	0.0518, 2.7170	0.0333, 0	0.0945, 0
Verfeinerung		^a	^c
Flack-Parameter	–0.05(4)	–0.01(2)	–0.03(7)
Parameter	236	397	193
<i>restraints</i>	9	16	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0329	0.0293	0.0505
$R_w(F^2)$	0.0844	0.0642	0.1453
S	1.054	0.998	1.001
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001	0.001
min./max. Restdichte/ e \AA^{-3}	–0.854/2.158	–0.439/0.699	–0.377/0.880

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome, sowie an freie Hydroxygruppen gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die O–H- und H··H-Abstände der Kristallwassermoleküle wurden auf 0.84(2) Å und 1.31(2) Å fixiert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome, sowie an freie Hydroxygruppen gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoffatome an fehlgeordneten Kristallwassermolekülen wurden nicht berücksichtigt, bei den übrigen Kristallwassermolekülen wurden die O–H- und H··H-Abstände auf 0.84(5) Å und 1.31(5) Å fixiert.

^c Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome, sowie an freie Hydroxygruppen gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden nicht berücksichtigt.

6 Anhang

Tabelle 6.2.3: Kristallographische Daten von [Pd(chxn)(3-*O*-Me- α -D-Glc p H₂- κ O^{1,2})] · 3 H₂O (**7**), PhB(Me- β -D-*ery*-dPen p H₂-O^{3,4}) (**8**) und PhB(β -D-*ery*-dPen p H₂-O^{3,4}) (**9**).

	7	8	9
Messcode/CCDC	on126/–	nn431/818920	nn232/818916
Summenformel	C ₁₃ H ₃₂ N ₂ O ₉ Pd	C ₁₂ H ₁₅ BO ₄	C ₁₁ H ₁₃ BO ₄
<i>M</i> /g mol ^{–1}	466.82	234.06	220.03
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> /Å	10.781(5)	5.12140(10)	6.2861(3)
<i>b</i> /Å	7.439(5)	10.9441(3)	4.9563(3)
<i>c</i> /Å	12.082(5)	21.2409(5)	17.4836(11)
β /°	103.325(5)	90	95.831(4)
<i>V</i> /Å ³	942.9(9)	1190.53(5)	541.90(5)
<i>Z</i>	2	4	2
ρ /g cm ^{–3}	1.6443(16)	1.30586(5)	1.34849(12)
μ /mm ^{–1}	1.031	0.095	0.100
Kristallgröße/mm	0.12 × 0.08 × 0.04	0.13 × 0.09 × 0.06	0.39 × 0.27 × 0.21
Temperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich/°	3.24–24.16	3.43–27.48	3.26–27.64
Reflexe für Metrik	2542	4762	2202
Reflexe gemessen	4680	8816	4203
unabh. Reflexe	2900	1605	1398
<i>R</i> _{int}	0.0736	0.0279	0.0440
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0845	0.0201	0.0369
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2569	1462	1118
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0569, 1.8656	0.0521, 0.1414	0.0524, 0.0468
Verfeinerung	a	b	b
Flack-Parameter	–0.06(6)	c	c
Parameter	246	155	146
<i>restraints</i>	10	0	1
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0511	0.0349	0.0388
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1226	0.0942	0.0989
<i>S</i>	1.054	1.108	1.057
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
min./max. Restdichte/e Å ^{–3}	–1.178/1.199	–0.139/0.122	–0.176/0.151

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome, sowie an freie Hydroxygruppen gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die O–H- und H···H-Abstände der Kristallwassermoleküle wurden auf 0.84(5) Å und 1.31(5) Å fixiert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^c Leichtatomstruktur mit schwacher anomaler Dispersion, der Flack-Parameter ist daher bedeutungslos.^[129] Stereozentren wurden anhand der bekannten Chiralität der Ausgangsverbindungen bestimmt

6 Anhang

Tabelle 6.2.4: Kristallographische Daten von PhB(Me- α -D-*h*x-dHexpH₂-O^{4,6}) (**10**), PhB(β -D-*h*x-dHexpH₂-O^{4,6}) · 0.5 CH₂Cl₂ (**11**) und PhB(Me- α -D-*ara*-dHexpH₂-O^{4,6}) (**12**).

	10	11	12
Messcode/CCDC	nn463/818918	no081/818915	nn406/818919
Summenformel	C ₁₃ H ₁₇ BO ₅	C _{12.50} H ₁₆ BClO ₅	C ₁₃ H ₁₇ BO ₅
<i>M</i> _r /g mol ⁻¹	264.08	292.52	264.08
Kristallsystem	monoclinic	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 4 ₁ 2 ₁ 2	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> /Å	10.3230(4)	11.1228(17)	11.8169(10)
<i>b</i> /Å	5.0832(2)	11.1228(17)	4.6576(3)
<i>c</i> /Å	12.5937(6)	22.6950(6)	12.2481(10)
β /°	98.230(2)	90	95.030(4)
<i>V</i> /Å ³	654.03(5)	2807.8(6)	671.52(9)
<i>Z</i>	2	8	2
ρ /g cm ⁻³	1.34099(10)	1.3840(3)	1.30607(18)
μ /mm ⁻¹	0.101	0.285	0.098
Kristallgröße/mm	0.24 × 0.10 × 0.07	0.29 × 0.26 × 0.22	0.31 × 0.038 × 0.024
Temperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Oxford XCalibur	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	2.00	3.025
θ -Bereich/°	3.58–25.39	4.19–26.35	3.46–25.02
Reflexe für Metrik	2359	7019	2309
Absorptionskorrektur	–	multi-scan	–
Transmissionsfaktoren	–	0.92994–1.00000	–
Reflexe gemessen	4516	21610	4478
unabh. Reflexe	1333	2851	1351
<i>R</i> _{int}	0.0348	0.0439	0.0457
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0253	0.0441	0.0384
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1248	2132	1131
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0589, 0.1429	0.0500, 0	0.0658, 0.0084
Verfeinerung	^a	^a	^a
Flack-Parameter	^b	–0.03(10)	^b
Parameter	174	179	174
<i>restraints</i>	1	0	1
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0405	0.0364	0.0406
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1097	0.0875	0.1092
<i>S</i>	1.143	0.952	1.088
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
min./max. Restdichte/e Å ⁻³	–0.198/0.180	–0.325/0.212	–0.183/0.140

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^b Leichtatomstruktur mit schwacher anomaler Dispersion, der Flack-Parameter ist daher bedeutungslos.^[129] Stereozentren wurden anhand der bekannten Chiralität der Ausgangsverbindungen bestimmt.

6 Anhang

Tabelle 6.2.5: Kristallographische Daten von (PhB)₂(3-*O*-Me- α -D-Glc/H₄-*O*^{1,2}:*O*^{5,6}) (**13**), Methyl-2-deoxy- β -D-*erythro*-pentopyranosid $\cdot \frac{1}{8}$ MeOH (**14**) und Methyl-2-deoxy- α -D-*lyxo*-hexopyranosid (**15**).

	13	14	15
Messcode/CCDC	oo077/818917	pn057/878093	nn430/878094
Summenformel	C ₁₉ H ₂₀ B ₂ O ₆	C _{6,125} H _{12,50} O _{4,125}	C ₇ H ₁₄ O ₅
<i>M</i> _r /g mol ⁻¹	365.98	152.30	178.19
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>C</i> 2	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> /Å	7.2528(6)	26.2744(18)	7.0447(3)
<i>b</i> /Å	9.6512(11)	4.9325(2)	4.8681(2)
<i>c</i> /Å	27.1850(16)	15.5982(10)	12.0514(4)
β /°	90	124.862(2)	94.060(3)
<i>V</i> /Å ³	1902.9(3)	1658.71(17)	412.26(3)
<i>Z</i>	4	8	2
ρ /g cm ⁻³	1.2775(2)	1.21978(13)	1.43543(10)
μ /mm ⁻¹	0.092	0.102	0.122
Kristallgröße/mm	0.44 × 0.30 × 0.08	0.68 × 0.09 × 0.04	0.32 × 0.29 × 0.18
Temperatur/K	173(2)	173(2)	200(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.48	3.025	3.025
θ -Bereich/°	4.28–26.28	3.18–25.38	3.25–27.48
Reflexe für Metrik	5313	2725	1690
Absorptionskorrektur	multi-scan	–	–
Transmissionsfaktoren	0.88000–1.00000	–	–
Reflexe gemessen	14220	5589	3217
unabh. Reflexe	2217	1689	1054
<i>R</i> _{int}	0.0354	0.0349	0.0239
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0366	0.0315	0.0233
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1677	1512	983
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0341, 0	0.1663, 2.4596	0.0389, 0.1163
Verfeinerung	a	a	a
Flack-Parameter	b	b	b
Parameter	245	187	113
<i>restraints</i>	0	2	1
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0289	0.0778	0.0318
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0596	0.2563	0.0836
<i>S</i>	0.903	1.145	1.098
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
min./max. Restdichte/e Å ⁻³	–0.115/0.128	–0.306/0.654	–0.177/0.164

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^b Leichtatomstruktur mit schwacher anomaler Dispersion, der Flack-Parameter ist daher bedeutungslos.^[129] Stereozentren wurden anhand der bekannten Chiralität der Ausgangsverbindungen bestimmt.

6 Anhang

Tabelle 6.2.6: Kristallographische Daten von 2-Deoxy- α -D-*arabino*-hexose (**16**) und B(OH)(α / β -D-*lyx*-dHexpH-2- $O^{4,6}$) (**17**).

	16	17
Messcode/CCDC	on180/–	no116/–
Summenformel	C ₆ H ₁₂ O ₅	C ₆ H ₁₁ BO ₆
M_r /g mol ⁻¹	164.16	189.96
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	4.8540(2)	7.470(3)
$b/\text{\AA}$	9.5320(4)	10.4387(14)
$c/\text{\AA}$	15.6720(6)	10.4787(14)
$V/\text{\AA}^3$	725.12(5)	817.1(4)
Z	4	4
ρ /g cm ⁻³	1.50371(10)	1.5442(17)
μ /mm ⁻¹	0.132	0.136
Kristallgröße/mm	$0.21 \times 0.06 \times 0.05$	$0.45 \times 0.35 \times 0.23$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Oxford XCalibur
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	3.025	2.00
θ -Bereich/°	3.37–27.49	4.34–26.28
Reflexe für Metrik	2672	1139
Absorptionskorrektur	–	multi-scan
Transmissionsfaktoren	–	0.89364–1.00000
Reflexe gemessen	5622	2145
unabh. Reflexe	1001	970
R_{int}	0.0301	0.0242
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0188	0.0353
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	937	795
x, y (Wichtung)	0.0454, 0.2980	0.0502, 0
Verfeinerung	^a	^a
Flack-Parameter	^b	^b
Parameter	104	141
<i>restraints</i>	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0350	0.0332
$R_w(F^2)$	0.0966	0.0807
S	1.137	0.969
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001
min./max. Restdichte/e \AA^{-3}	–0.185/0.426	–0.138/0.144

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^b Leichtatomstruktur mit schwacher anomaler Dispersion, der Flack-Parameter ist daher bedeutungslos.^[129] Stereozentren wurden anhand der bekannten Chiralität der Ausgangsverbindungen bestimmt.

6.3 Projektionen der Elementarzellen

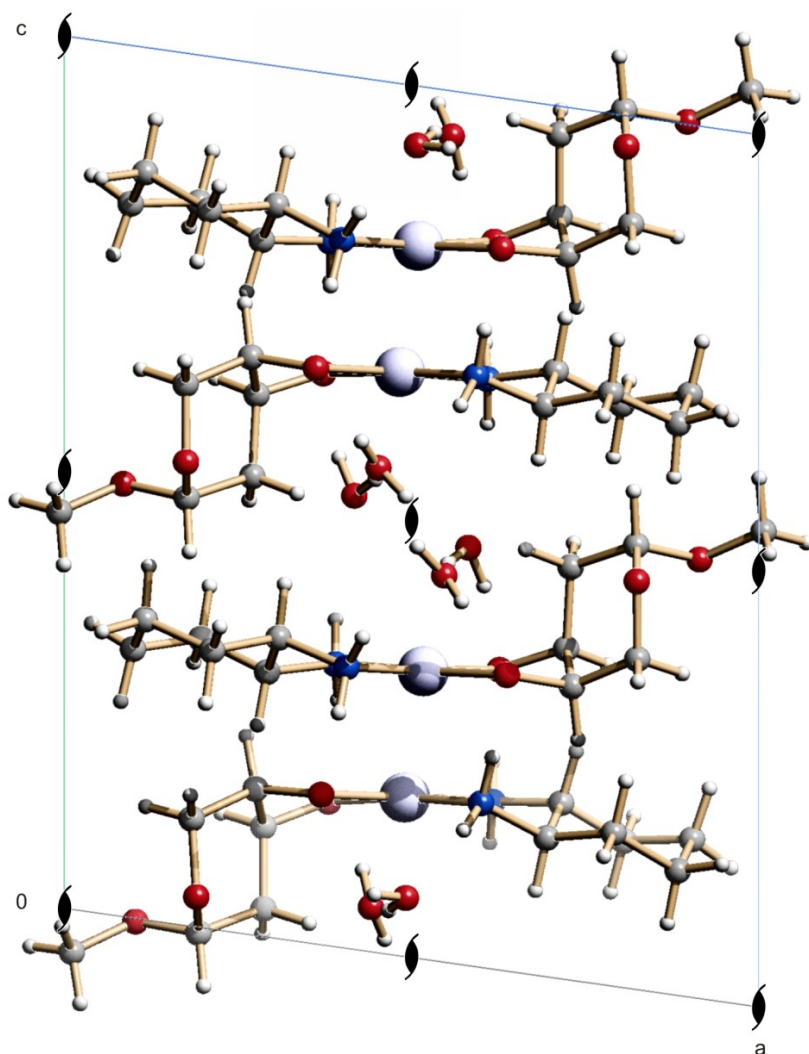


Abbildung 6.3.1: Die Kristallstruktur von **1** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit Blickrichtung entlang $[010]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Palladium (hellblau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau).

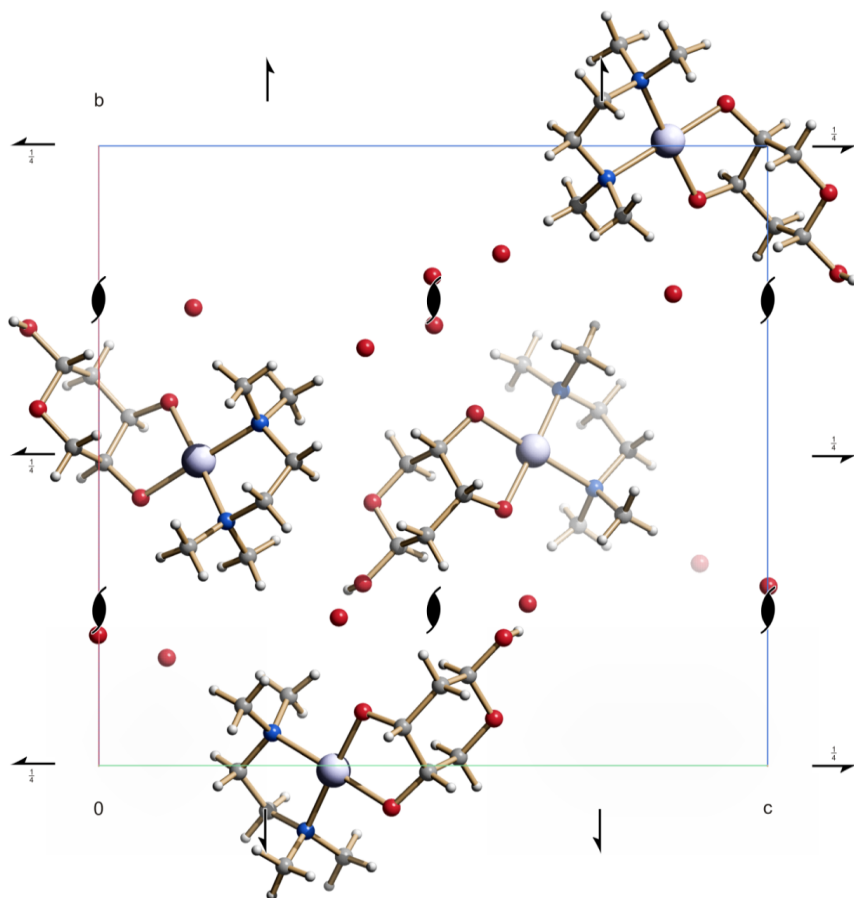


Abbildung 6.3.2: Die Kristallstruktur von **2** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blickrichtung entlang $[100]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Palladium (hellblau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau). Die Wasserstoffatome des Kristallwassers sind nicht abgebildet.

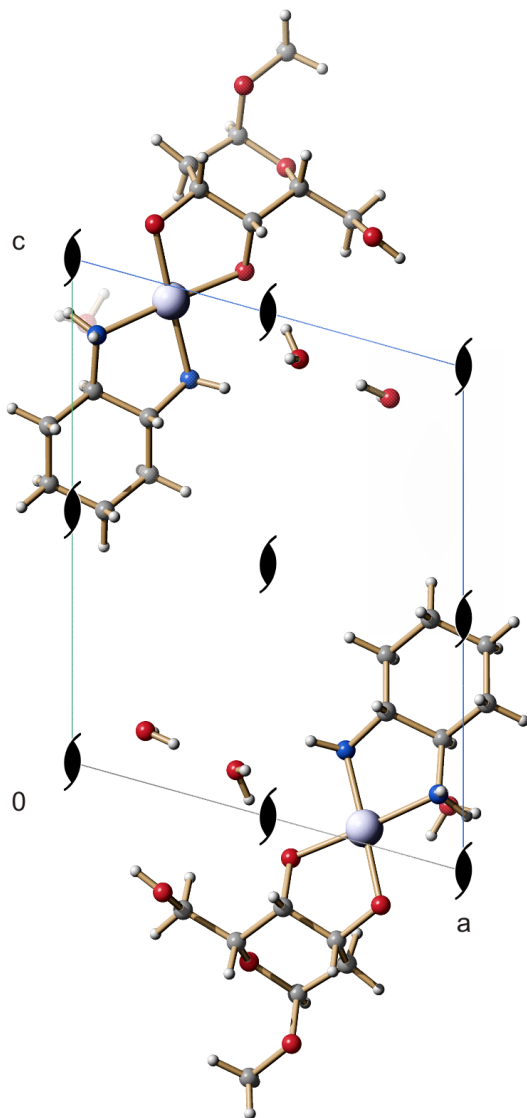


Abbildung 6.3.3: Die Kristallstruktur von **3** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit Blickrichtung entlang $[010]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Palladium (hellblau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau).

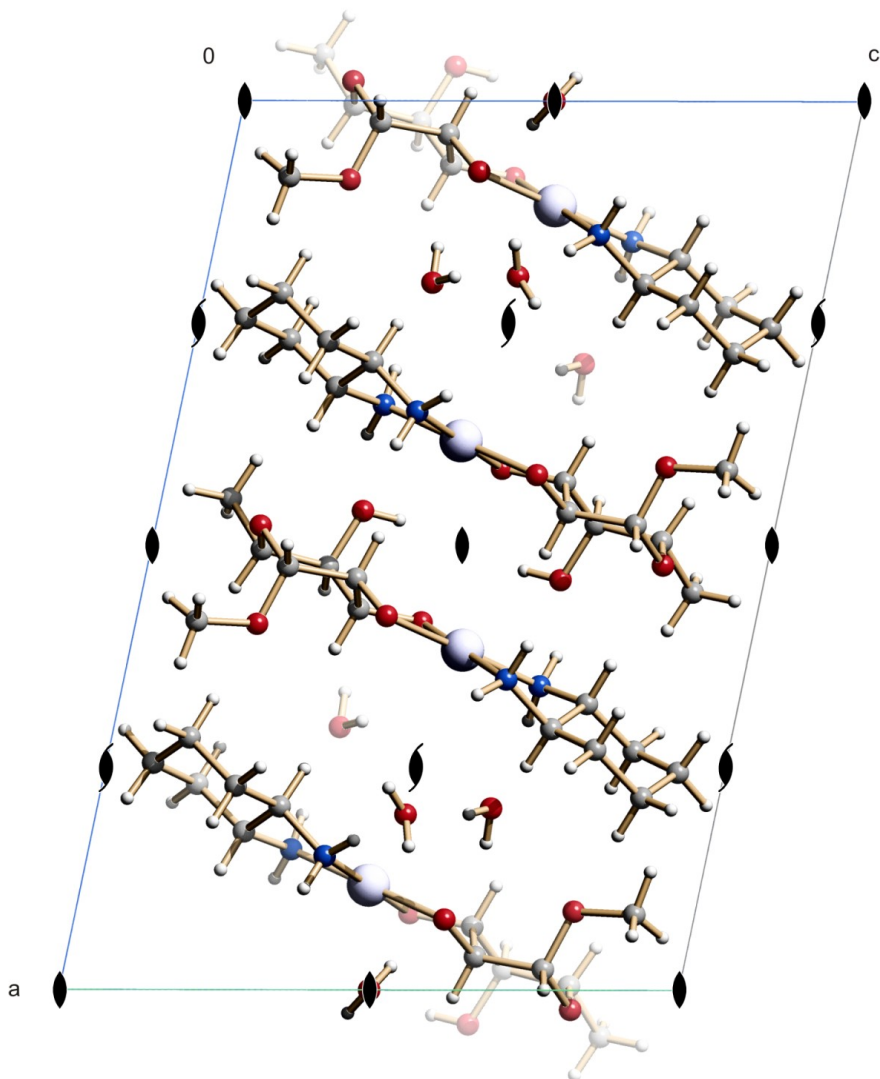


Abbildung 6.3.4: Die Kristallstruktur von **4** in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit Blickrichtung entlang $[010]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Palladium (hellblau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau).

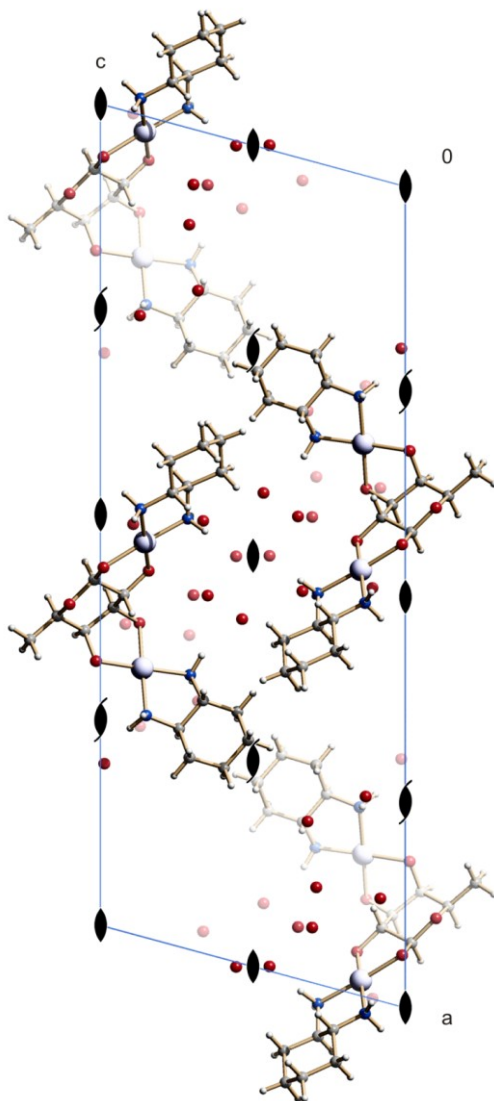


Abbildung 6.3.5: Die Kristallstruktur von **5** in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Palladium (hellblau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau). Die Wasserstoffatome des Kristallwassers sind nicht abgebildet.

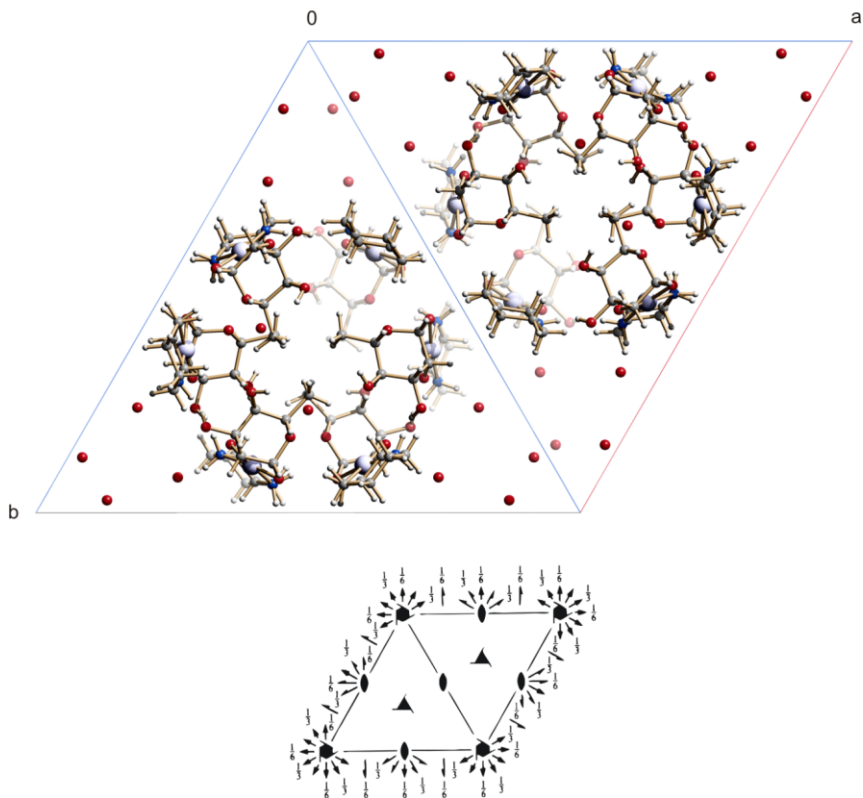


Abbildung 6.3.6: Die Kristallstruktur von **6** in der hexagonalen Raumgruppe $P6_22$ mit Blickrichtung entlang $[001]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Palladium (hellblau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau). Dargestellt ist eine von zwei Splitlagen. Die Wasserstoffatome des Kristallwassers sind nicht abgebildet.

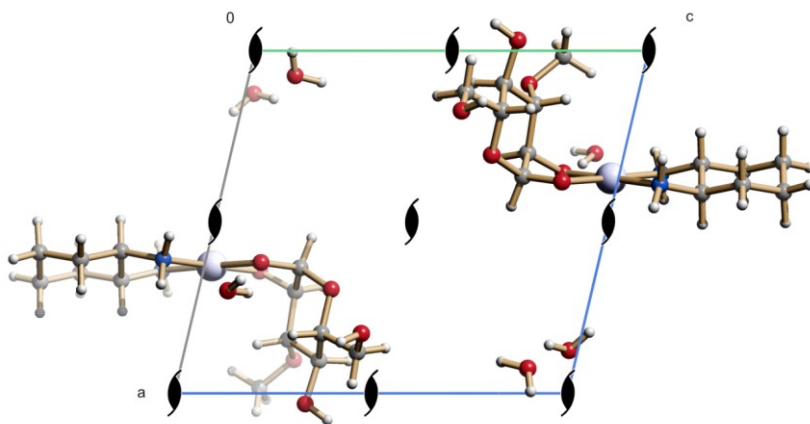


Abbildung 6.3.7: Die Kristallstruktur von **7** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit Blickrichtung entlang $[010]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Palladium (hellblau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau).

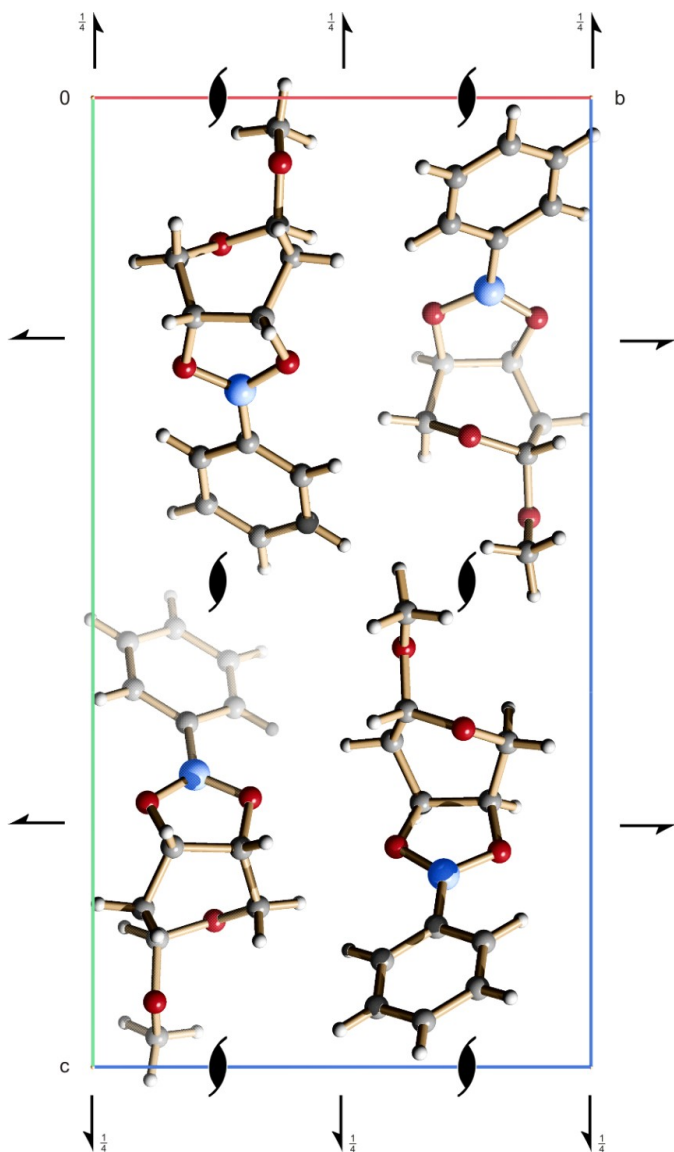


Abbildung 6.3.8: Die Kristallstruktur von **8** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blickrichtung entlang $[100]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Bor (blau), Sauerstoff (rot).

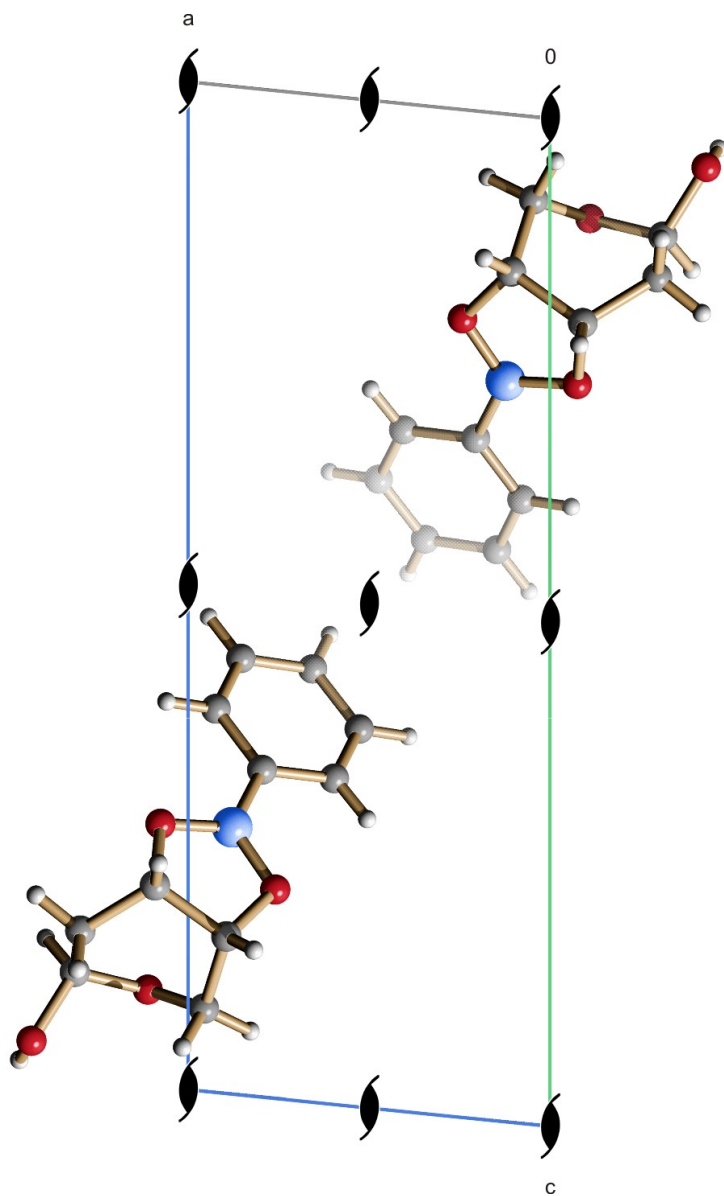


Abbildung 6.3.9: Die Kristallstruktur von **9** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit Blickrichtung entlang $[010]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Bor (blau), Sauerstoff (rot)

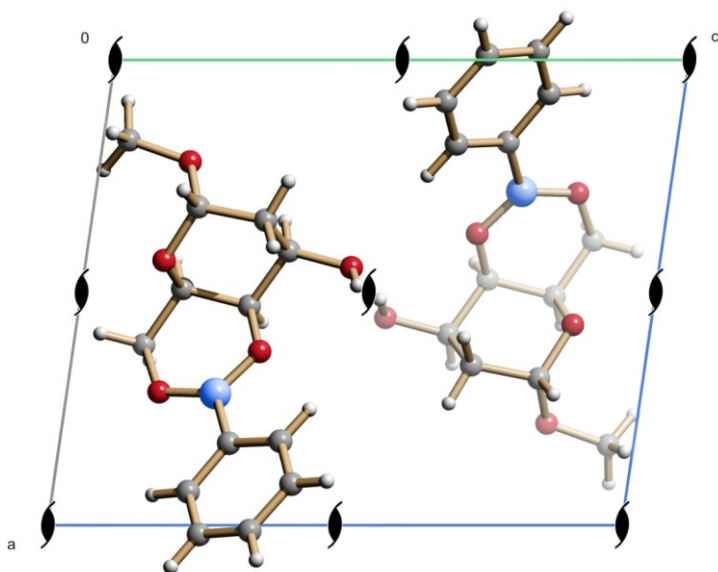


Abbildung 6.3.10: Die Kristallstruktur von 10 in der monoklinen Raumgruppe P21 mit Blickrichtung entlang $[010]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Bor (blau), Sauerstoff (rot).

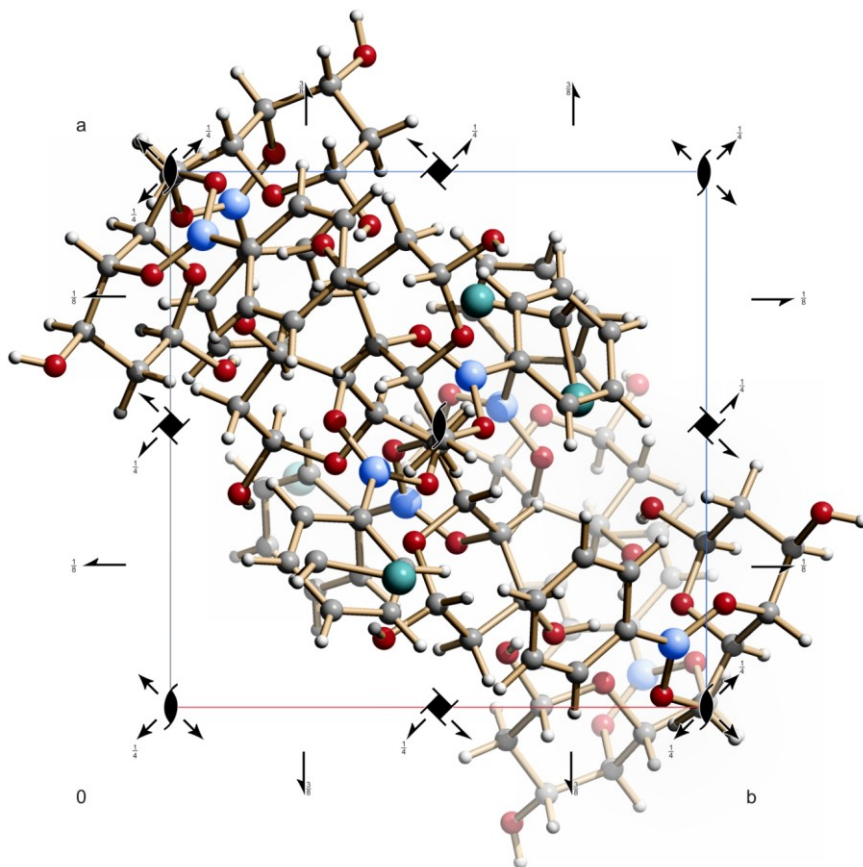


Abbildung 6.3.11: Die Kristallstruktur von **11** in der tetragonalen Raumgruppe $P4_12_12$ mit Blickrichtung entlang $[001]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Bor (blau), Chlor (türkis), Sauerstoff (rot).

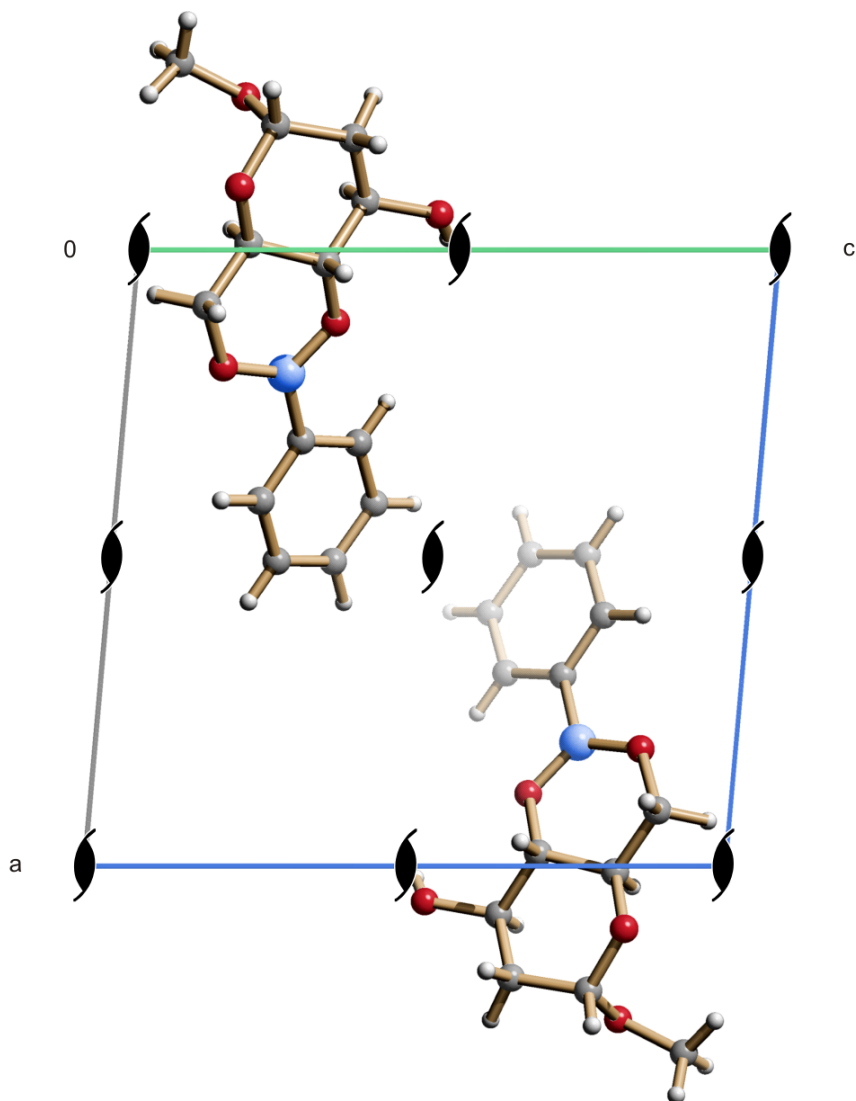


Abbildung 6.3.12: Die Kristallstruktur von **12** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit Blickrichtung entlang $[010]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Bor (blau), Sauerstoff (rot).

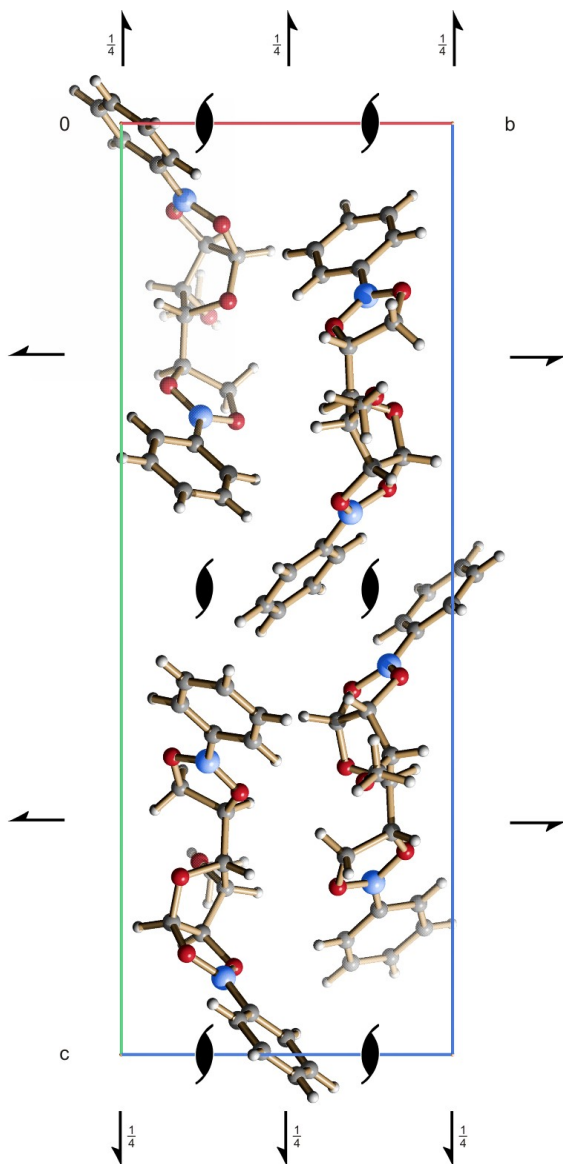


Abbildung 6.3.13: Die Kristallstruktur von **13** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blickrichtung entlang $[100]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Bor (blau), Sauerstoff (rot).

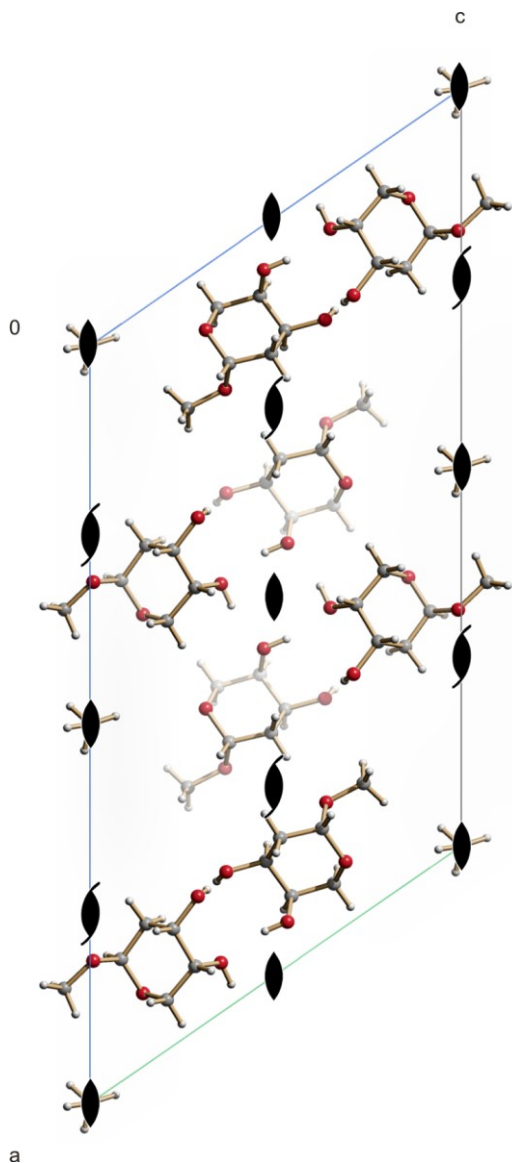


Abbildung 6.3.14: Die Kristallstruktur von **14** in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit Blickrichtung entlang $[010]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot)

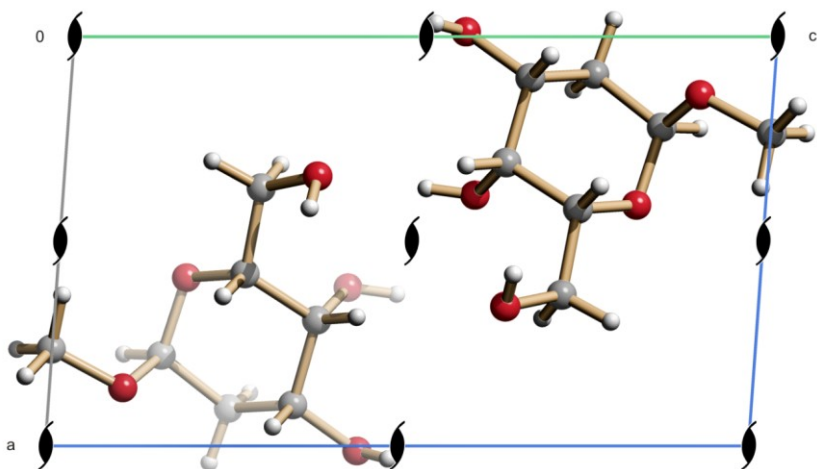


Abbildung 6.3.15: Die Kristallstruktur von **15** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit Blickrichtung entlang $[010]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot).

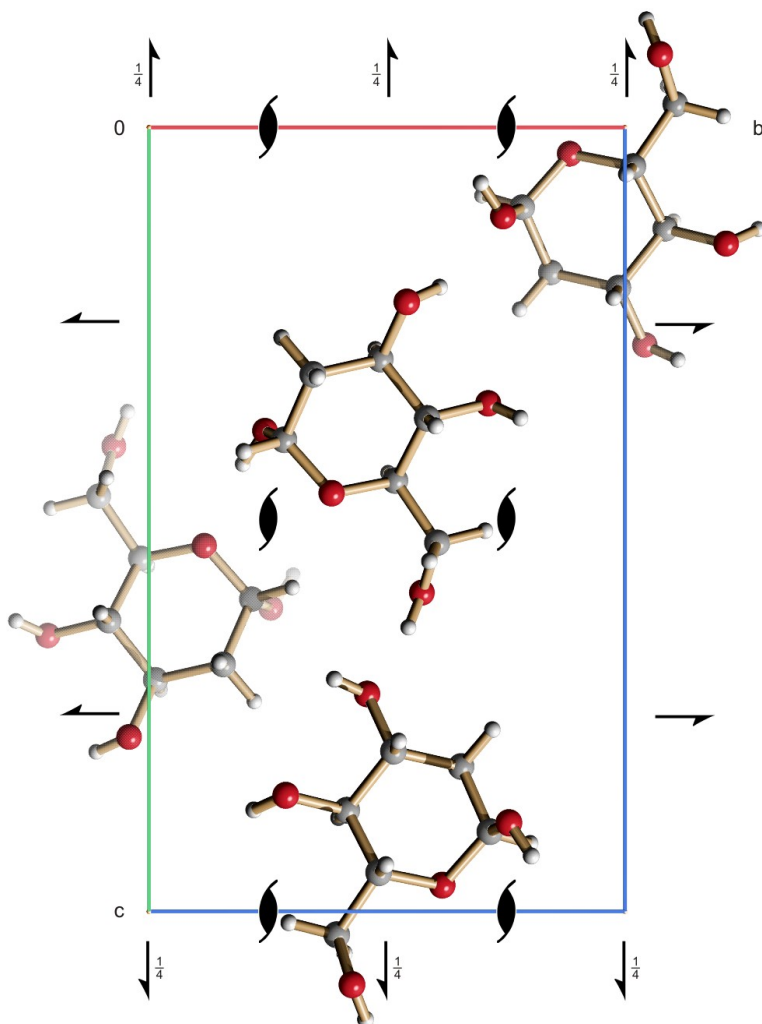


Abbildung 6.3.16: Die Kristallstruktur von **16** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blickrichtung entlang $[100]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot).

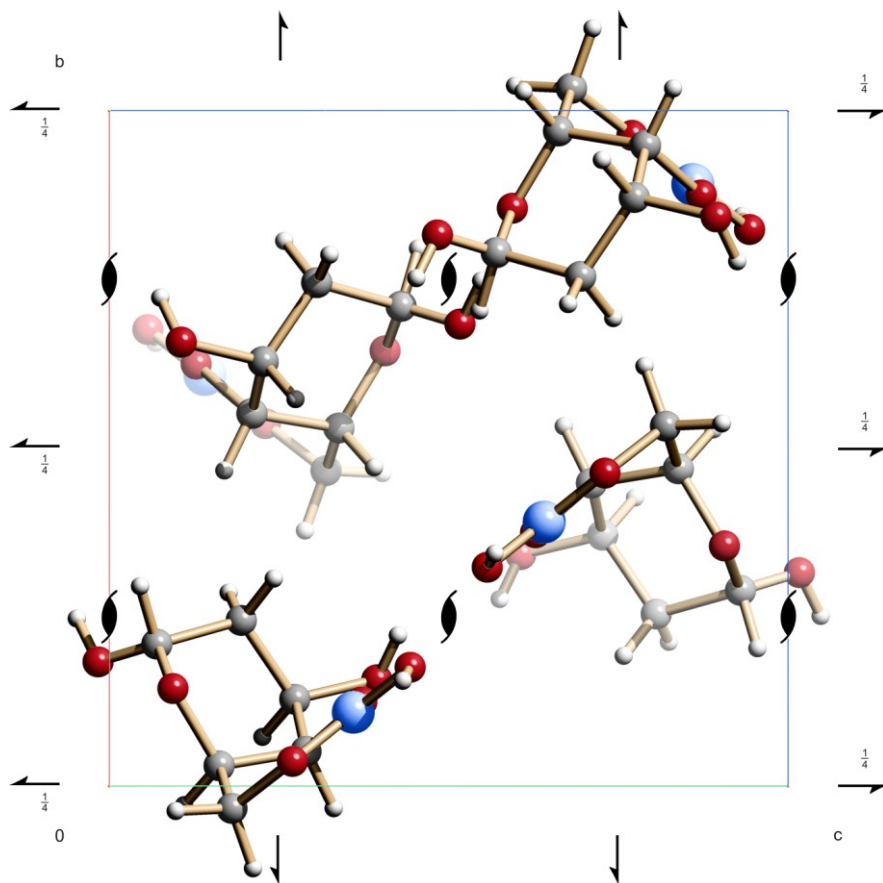


Abbildung 6.3.17: Die Kristallstruktur von **17** in der Raumgruppe orthorhombischen $P2_12_12_1$ mit Blickrichtung entlang $[100]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Bor (blau), Sauerstoff (rot). Abgebildet ist das α -Isomer.

6.4 Graphensatz-Analysen

In den folgenden Tabellen sind die unären und binären Graphensätze für die Wasserstoffbrückenbindungssysteme der Kristallstrukturen **1**, **3**, **4**, **7**, **9–12** und **14–17** tabellarisch zusammengefasst. Dabei wurden ausschließlich klassische Wasserstoffbrückenbindungen berücksichtigt. Die Motive des unären Graphensatzes befinden sich auf den Hauptdiagonalen der Matrizen und sind fett hervorgehoben. Die Notation des Deskriptors lautet: **G a, d(n)**. G: Bezeichnung des Musters der Wasserstoffbrückenbindung mit C (Ketten), R (Ringe), S (intramolekulare Ringe) und D (diskrete Muster); a: Anzahl der Akzeptoren; d: Anzahl der Donoren; n: Anzahl der Atome im Muster.^[82]

6 Anhang

Tabelle 6.4.1: Unärer und binärer Graphensatz für das Wasserstoffbrückenbindungssystem in 1.

	H911	H912	H921	H922	H931	H932	H941	H942
H911	D 1, 1(2)							
H912	D 2, 2(5)	D 1, 1(2)						
H921	C 2, 2(4)	D 2, 2(4)	D 1, 1(2)					
H922	D 2, 2(4)	D 2, 2(5)	D 2, 2(5)	D 1, 1(2)				
H931					D 1, 1(2)			
H932					D 2, 2(5)	D 1, 1(2)		
H941					C 2, 2(4)	D 2, 2(4)	D 1, 1(2)	
H942					D 2, 2(4)	D 2, 2(5)	D 2, 2(5)	D 1, 1(2)
H711					D 2, 2(4)	C 2, 2(6)	D 1, 2(3)	D 2, 2(6)
H712		D 1, 2(3)		D 2, 2(5)		D 2, 2(6)		D 2, 2(6)
H721		D 2, 2(5)		D 1, 2(3)		D 2, 2(6)		D 2, 2(6)
H731		D 2, 2(6)		D 2, 2(6)		D 2, 2(5)		D 1, 2(3)
H732		R 2, 2(6)	D 1, 2(3)	D 2, 2(6)				
H741	D 1, 2(3)	D 2, 2(6)	D 2, 2(4)	R 2, 2(6)				
H742		D 2, 2(6)		D 2, 2(6)		D 1, 2(3)		D 2, 2(5)
	H711	H712	H721	H731	H732	H741	H742	
H711	D 1, 1(2)							
H712	D 2, 2(5)	D 1, 1(2)						
H721	D 2, 2(7)	C 2, 2(8)	D 1, 1(2)					
H731	D 2, 2(6)	R 2, 2(8)	C 2, 2(8)	D 1, 1(2)				
H732		D 2, 2(6)	D 2, 2(6)	D 2, 2(5)	D 1, 1(2)			
H741		D 2, 2(6)	D 2, 2(6)	D 2, 2(7)	D 2, 2(7)	D 1, 1(2)		
H742	D 2, 2(6)	C 2, 2(8)	R 2, 2(8)	C 2, 2(8)	D 2, 2(7)	D 2, 2(5)	D 1, 1(2)	

6 Anhang

Tabelle 6.4.2: Unärer und binärer Graphensatz für das Wasserstoffbrückenbindungssystem in 3.

	H911	H912	H921	H922	H931	H932
H911	D 1, 1(2)					
H912	C 1, 2(4)	D 1, 1(2)				
H921			D 1, 1(2)			
H922	D 2, 2(5)	D 2, 2(5)	D 2, 2(5)	D 1, 1(2)		
H931	D 2, 2(5)	D 2, 2(5)	D 2, 2(4)	D 1, 2(3)	D 1, 1(2)	
H932	D 2, 2(4)	D 2, 2(4)	D 2, 2(4)		D 2, 2(5)	D 1, 1(2)
H711	D 2, 2(6)	D 2, 2(6)	D 2, 2(4)	C 2, 2(6)	D 2, 2(6)	
H712	D 2, 2(6)	D 2, 2(6)	D 1, 2(3)	D 2, 2(6)	C 2, 2(6)	D 2, 2(4)
H721	D 3, 3(11)	D 3, 3(11)		D 3, 3(12)	D 3, 3(12)	
H722	R 2, 2(6)	C 2, 2(6)		D 2, 2(6)	D 2, 2(6)	D 1, 2(3)
	H711	H712	H721	H722		
H711	D 1, 1(2)					
H712	D 2, 2(5)	D 1, 1(2)				
H721	D 3, 3(15)	D 3, 3(15)	C 1, 1(8)			
H722	D 2, 2(7)	D 2, 2(7)	D 3, 3(13)	D 1, 1(2)		

6 Anhang

Tabelle 6.4.3: Unärer und binärer Graphensatz für das Wasserstoffbrückenbindungssystem in 4.

	H84	H911	H921	H922	H931
H84	D 1, 2(3)				
H911	C 2, 2(8)	D 2, 2(5)			
H921	D 2, 2(7)	D 2, 2(5)	D 1, 1(2)		
H922			D 2, 2(5)	D 1, 1(2)	
H931			D 2, 2(4)	C 2, 2(4)	D 1, 1(2)
H932	D 2, 2(8)	D 1, 2(3)	D 2, 2(5)	D 2, 2(4)	D 2, 2(5)
H712	D 2, 2(10)	D 2, 2(6)	C 2, 2(6)	D 2, 2(4)	D 1, 2(3)
H721	D 2, 2(10)	D 2, 2(6)	D 2, 2(6)	D 1, 2(3)	D 2, 2(4)
H722	C 2, 3(11) [R 2, 2(14)]	C 3, 3(12) [R 2, 2(14)]	D 3, 3(10) [R 2, (14)]		
	H932	H712	H721	H722	
H932	D 1, 1(2)				
H712	D 2, 2(6)	D 1, 1(2)			
H721	C 2, 2(6)	D 2, 2(7)	D 1, 1(2)		
H722	D 3, 3(11) [R 2, 2(14)]	D 3, 3(14) [R 2, 2(14)]	D 3, 3(12) [R 2, 2(14)]	R 2, 2(14)	

6 Anhang

Tabelle 6.4.4: Unärer und binärer Graphensatz für das Wasserstoffbrückenbindungssystem in 7.

	H84	H86	H911	H912	H921	H922
H84	C 1, 1(6)					
H86	C 2, 2(7)	C 1, 1(7)				
H911	D 3, 3(15)	D 3, 3(14)	D 1, 1(2)			
H912	D 3, 3(15)	D 3, 3(14)	C 2, 2(6)	D 1, 1(2)		
H921			D 2, 2(4)	D 2, 2(4)	D 1, 1(2)	
H922					D 2, 2(5)	D 1, 1(2)
H931					D 2, 2(4)	C 2, 2(4)
H932	D 3, 3(9)	D 3, 3(12)	D 2, 2(8)	D 2, 2(7)		D 2, 2(4)
H711	D 3, 3(20)	D 3, 3(19)	D 2, 2(6)	D 2, 2(6)	D 2, 2(4)	D 2, 2(4)
H712	C 2, 2(15)	C 2, 2(14)	D 3, 3(9)	D 2, 3(7)		
H721	C 2, 2(15)	C 2, 2(14)	D 2, 3(7)	D 3, 3(9)		
	H931	H932	H711	H712	H721	
H931	D 1, 1(2)					
H932	D 2, 2(5)	D 1, 1(2)				
H711	D 1, 2(3)	D 2, 2(10)	D 1, 1(2)			
H712		D 3, 3(15)	D 3, 3(9)	C 1, 1(4)		
H721		D 3, 3(16)	D 3, 3(11)	C 2, 2(8) [R 2, 2(8)]	C 1, 1(4)	

Tabelle 6.4.5: Motiv des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 9, 10 und 12.

	H81		H83		H83
9	C 1, 1(2)	10	C 1, 1(2)	12	C 1, 1(2)

6 Anhang

Tabelle 6.4.6: Unärer und binärer Graphensatz für das Wasserstoffbrückenbindungssystem in 11.

	H81	H83
H81	C 1, 1(6)	
H83	C 2, 2(12) [R 4, 4(12)]	C 1, 1(6)

Tabelle 6.4.7: Unärer und binärer Graphensatz für das Wasserstoffbrückenbindungssystem in 14.

	H83	H84	H89	H810
H83	D 1, 1(2)			
H84	C 2, 2(10)	D 1, 1(2)		
H89	C 2, 2(4)	R 2, 2(10)	D 1, 1(2)	
H810	C 2, 2(10)	R 4, 4(8)	R 4, 4(20)	D 1, 1(2)

Tabelle 6.4.8: Unärer und binärer Graphensatz für das Wasserstoffbrückenbindungssystem in 15.

	H83	H84	H86
H83	C 1, 1(2)		
H84	C 2, 2(12)	C 1, 1(6)	
H86	C 2, 2(12)	C 2, 2(4)	C 1, 1(6)

Tabelle 6.4.9: Unärer und binärer Graphensatz für das Wasserstoffbrückenbindungssystem in 16.

	H81	H83	H84	H86
H81	C 1, 1(4)			
H83	C 2, 2(8)	C 1, 1(6)		
H84	C 2, 2(12)	C 2, 2(12)	C 1, 1(6)	
H86	C 2, 2(11)	C 2, 2(9)	C 2, 2(7)	C 1, 1(7)

6 Anhang

Tabelle 6.4.10: Unärer und binärer Graphensatz für das Wasserstoffbrückenbindungssystem in 17.

	H83	H57	H811
H83	C 1, 1(7)		
H57	C 2, 2(4)	C 1, 1(7)	
H811	C 2, 2(13)	C 2, 2(13)	C 1, 1(4)

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. D. McNaught, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 1919–2008.
- [2] J. Lehmann, *Kohlenhydrate - Chemie und Biologie*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1996**.
- [3] T. K. Lindhorst, *Chem. unserer Zeit* **2000**, 34, 38–52.
- [4] A. Varki, *Glycobiology* **1993**, 3, 97–130.
- [5] D. A. Johnson, H.-W. Liu, *Compr. Nat. Prod. Chem.* **1999**, 3, 311–365.
- [6] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, 171, 737–738.
- [7] A. H. Daranas, H. Shimizu, S. W. Homans, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11870–11876.
- [8] A. N. Savel'ev, F. M. Ibatyllin, E. V. Eneyskaya, A. M. Kachurin, K. N. Neustroev, *Carbohydr. Res.* **1996**, 296, 261–273.
- [9] G. Srivastava, O. Hindsgaul, M. M. Palcic, *Carbohydr. Res.* **1993**, 245, 137–144.
- [10] P. J. Henderson, R. A. Giddens, *Biochem. J.* **1977**, 168, 15–22.
- [11] H. Pelicano, D. S. Martin, R. H. Xu, P. Huang, *Oncogene* **2006**, 25, 4633–4646.
- [12] J. Maher, A. Krishan, T. Lampidis, *Cancer Chemother. Pharmacol.* **2004**, 53, 116–122.
- [13] H. T. Kang, E. S. Hwang, *Life Sci.* **2006**, 78, 1392–1399.
- [14] P. T. Vanhooren, E. J. Vandamme, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1999**, 74, 479–497.
- [15] D. W. Ollis, C. Smith, D. E. Wrigth, *Tetrahedron* **1979**, 35, 105–127.
- [16] O. Taglialatela-Scafati, F. Pollastro, L. Cicione, G. Chianese, M. L. Bellido, E. Munoz, H. Ç. Özen, Z. Toker, G. Appendino, *J. Nat. Prod.* **2012**, 75, 453–458.
- [17] S. Takahashi, H. Kuzuhara, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1997**, 607–612.
- [18] C. Bauer, W. Reutter, K. Erhart, E. Kottgen, W. Gerok, *Science* **1978**, 201, 1232–1233.
- [19] G. A. Turner, E. Dargan, B. M. J. Cantwell, R. G. Wilson, S. Thompson, *Glycoconjugate J.* **1993**, 10, 318–319.
- [20] M.-F. Giraud, J. H. Naismith, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2000**, 10, 687–696.
- [21] S. Lang, D. Wullbrandt, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1999**, 51, 22–32.
- [22] J. M. Daubenspeck, H. Zeng, P. Chen, S. Dong, C. T. Steichen, N. R. Krishna, D. G. Pritchard, C. L. Turnbough, Jr., *J. Biol. Chem.* **2004**, 279, 30945–30953.
- [23] M. D. Lee, G. A. Ellestad, D. B. Borders, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 235–243.
- [24] A. L. Smith, K. C. Nicolaou, *J. Med. Chem.* **1996**, 39, 2103–2117.

- [25] J. Heilmann, *Chem. unserer Zeit* **2007**, *41*, 376–389.
- [26] J. B. Lingrel, T. Kuntzweiler, *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 19659–19662.
- [27] R. H. G. Schwinger, J. Wang, K. Frank, J. Müller-Ehmsen, K. Brixius, A. A. McDonough, E. Erdmann, *Circulation* **1999**, *99*, 2105–2112.
- [28] M. Bols, I. Lundt, E. R. Ottosen, *Carbohydr. Res.* **1991**, *222*, 141–149.
- [29] F. Zunino, G. Pratesi, P. Perego, *Biochem. Pharmacol.* **2001**, *61*, 933–938.
- [30] G. Zhang, L. Fang, L. Zhu, J. E. Aimiwu, J. Shen, H. Cheng, M. T. Muller, G. E. Lee, D. Sun, P. G. Wang, *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 5269–5278.
- [31] J.-F. Verchere, S. Chapelle, F. Xin, D. C. Crans, *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 837–945.
- [32] T. Allscher, P. Klüfers, P. Mayer, *Carbohydrate-Metal Complexes: Structural Chemistry of Stable Solution Species, Glycoscience* (Band 4), 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [33] B. Gyurcsik, L. Nagy, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 81–149.
- [34] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [35] O. Reiser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 576–578. O. Reiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 547–549.
- [36] S. Woodward, M. Diéguez, O. Pàmies, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2007–2030.
- [37] R. Ahlrichs, M. Ballauff, K. Eichkorn, O. Hanemann, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 835–844.
- [38] P. Klüfers, T. Kunte, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4356–4358. P. Klüfers, T. Kunte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4210–4212.
- [39] P. Klüfers, T. Kunte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 1285–1289.
- [40] P. Klüfers, T. Kunte, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2013–2018.
- [41] T. Kunte, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2002**.
- [42] Y. Arendt, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**.
- [43] Y. Arendt, O. Labisch, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*, 1213–1224.
- [44] T. Allscher, Y. Arendt, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2010**, *345*, 2381–2389.
- [45] T. Allscher, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2011**.
- [46] K. Gilg, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2009**.
- [47] K. Gilg, T. Mayer, N. Ghaschghaie, P. Klüfers, *Dalton Trans.* **2009**, 7934–7945.

- [48] T. Schwarz, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2010**.
- [49] T. Schwarz, D. Heß, P. Klüfers, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5544–5555.
- [50] T. Matoh, M. Kobayashi, *J. Plant. Res.* **1998**, 111, 179–190.
- [51] M. A. O'Neill, S. Eberhard, P. Albersheim, A. G. Darvill, *Science* **2001**, 294, 846–849.
- [52] H. Hu, S. G. Penn, C. B. Lebrilla, P. H. Brown, *Plant Physiol.* **1997**, 113, 649–655.
- [53] L. Chan, M. S. Taylor, *Org. Lett.* **2011**, 13, 3090–3093.
- [54] C. Gouliaras, D. Lee, L. Chan, M. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13926–13929.
- [55] D. Lee, M. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3724–3727.
- [56] D. Lee, C. L. Williamson, L. Chan, M. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 8260–8267.
- [57] R. J. Ferrier, D. Prasad, *J. Chem. Soc.* **1965**, 7429–7432.
- [58] G. G. Cross, D. M. Whitfield, *Synlett* **1998**, 1998, 487,488.
- [59] G. Kaupp, M. R. Naimi-Jamal, V. Stepanenko, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4156–4161.
- [60] G. Springsteen, B. Wang, *Tetrahedron* **2002**, 58, 5291–5300.
- [61] M. Bielecki, H. Eggert, J. C. Norrild, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 449–456.
- [62] S. Jin, Y. Cheng, S. Reid, M. Li, B. Wang, *Med. Res. Rev.* **2010**, 30, 171–257.
- [63] N. Ni, S. Laughlin, Y. Wang, Y. Feng, Y. Zheng, B. Wang, *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, 20, 2957–2961.
- [64] J. C. Norrild, H. Eggert, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 2583.
- [65] J. C. Norrild, I. Sotofte, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 303–311.
- [66] R. J. Ferrier, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2325–2330.
- [67] R. J. Ferrier, A. J. Hannaford, W. G. Overend, B. C. Smith, *Carbohydr. Res.* **1965**, 1, 38–43.
- [68] P. J. Wood, I. R. Siddiqui, *Carbohydr. Res.* **1974**, 33, 97–104.
- [69] P. J. Wood, I. R. Siddiqui, *Carbohydr. Res.* **1974**, 36, 247–256.
- [70] H. Pelmore, M. C. R. Symons, *Carbohydr. Res.* **1986**, 155, 206–211.
- [71] S. Chapelle, J.-F. Verchere, *Carbohydr. Res.* **1989**, 191, 63–70.
- [72] R. van den Berg, J. A. Peters, H. van Bakkum, *Carbohydr. Res.* **1994**, 253, 1–12.
- [73] J. C. Norrild, H. Eggert, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1479–1484.
- [74] S. P. Draffin, P. J. Duggan, G. D. Fallon, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2004**, 60, o1520–o1522.
- [75] S. P. Draffin, P. J. Duggan, G. D. Fallon, E. M. Tyndall, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, 61, o1733–o1735.

- [76] M. M. Reichvilser, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2010**.
- [77] M. M. Reichvilser, C. Heinzl, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2010**, *345*, 498–502.
- [78] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870–2871.
- [79] C. A. G. Haasnoot, F. A. A. M. de Leeuw, C. Altona, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2783–2792.
- [80] A. Navarro-Vázquez, J. C. Cobas, F. J. Sardina, J. Casanueva, E. Díez, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, *44*, 1680–1685.
- [81] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- [82] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1555–1573. J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1689–1708.
- [83] M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **1990**, *46*, 256–262.
- [84] R. U. Lemieux, L. Anderson, A. H. Conner, *Carbohydr. Res.* **1971**, *20*, 59–72.
- [85] S. Furberg, *Acta Chem. Scand.* **1960**, *14*, 1357–1363.
- [86] M. Bühl, T. van Mourik, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 634–647.
- [87] E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032–3041.
- [88] T. Allscher, X. Kästle, G. Kettenbach, P. Klüfers, T. Kunte, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1037–1045.
- [89] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 415–432.
- [90] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3094.
- [91] A. Gross, O. Abril, J. M. Lewis, S. Geresh, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7428–7435.
- [92] P. Szabo, L. Szabo, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5139–5143.
- [93] C.-H. Wong, E. Garcia-Junceda, L. Chen, O. Blanco, H. J. M. Gijssen, D. H. Steensma, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3333–3339.
- [94] N. Ouwerkerk, M. Steenweg, M. de Ruijter, J. Brouwer, J. H. van Boom, J. Lugtenburg, J. Raap, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1480–1489.
- [95] J. Ogawa, K. Saito, T. Sakai, N. Horinouchi, T. Kawano, S. Matsumoto, M. Sasaki, Y. Mikami, S. Shimizu, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2003**, *67*, 933–936.
- [96] N. Horinouchi, J. Ogawa, T. Kawano, T. Sakai, K. Saito, S. Matsumoto, M. Sasaki, Y. Mikami, S. Shimizu, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2006**, *71*, 615–621.
- [97] S. Taubert, H. Konschin, D. Sundholm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2561–2569.

- [98] K. Bock, C. Pedersen, R. S. Tipson, H. Derek, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1983**, *41*, 27–66.
- [99] S. T. Rao, E. Westhof, M. Sundaralingam, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1981**, *37*, 421–425.
- [100] J.-Y. Salpin, J. Tortajada, *J. Mass Spectrom.* **2004**, *39*, 930–941.
- [101] S. J. Angyal, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 172–182. S. J. Angyal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 157–166.
- [102] E. Juaristi, G. Cuevas, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5019–5087.
- [103] M. Meiland, T. Heinze, W. Guenther, T. Liebert, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 469–472.
- [104] J. Yan, G. Springsteen, S. Deeter, B. Wang, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11205–11209.
- [105] P. Klüfers, O. Labisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1441–1445.
- [106] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [107] Cambridge Isotope Laboratories, Inc., Andover, **2010**.
- [108] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [109] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [110] A. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.
- [111] *RPLUTO: A program for crystal structure visualisation*, Cambridge Crystallographic Data Center, **2007**.
- [112] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [113] E. Keller, *SCHAKAL: A Fortran Model for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg, **1999**.
- [114] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 453–457.
- [115] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman,

- J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, A. Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, Gaussian Inc., **2003**.
- [116] R. Dennington II, T. Keith, K. Millam, K. Eppinnett, W. L. Hovell, R. Gilliland, *GaussView 4.1.2*, Gaussian Inc., **2006**.
- [117] R. E. Deriaz, W. G. Overend, M. Stacey, L. F. Wiggins, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2836–2841.
- [118] P. Crotti, V. Di Bussolo, L. Favero, F. Macchia, M. Pineschi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, 7, 779–786.
- [119] W. G. Overend, F. Shafizadeh, M. Stacey, *J. Chem. Soc.* **1950**, 671–677.
- [120] I. W. Hughes, W. G. Overend, M. Stacey, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2846–2849.
- [121] S. Sabesan, S. Neira, *The Journal of Organic Chemistry* **1991**, 56, 5468–5472.
- [122] G. Zhang, L. Shi, Q. Liu, J. Wang, L. Li, X. Liu, *Tetrahedron* **2007**, 63, 9705–9711.
- [123] F.-W. Liu, H.-M. Liu, Y. Ke, J. Zhang, *Carbohydr. Res.* **2004**, 339, 2651–2656.
- [124] F.-W. Liu, Y.-B. Zhang, H.-M. Liu, X.-P. Song, *Carbohydr. Res.* **2005**, 340, 489–495.
- [125] A. Gutbier, M. Woernle, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 2716–2720.
- [126] J.-Y. Kim, *Arch. Pharmacol. Res.* **1992**, 15, 336–342.
- [127] C. Laffite, A. M. Nguyen Phuoc Du, F. Winternitz, R. Wylde, F. Pratviel-Sosa, *Carbohydr. Res.* **1978**, 67, 105–115.
- [128] S. J. Angyal, *Carbohydr. Res.* **1994**, 263, 1–11.
- [129] H. D. Flack, G. Bernardinelli, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, 33, 1143–1148.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers danke ich für die interessante Themenstellung und für die hervorragenden Arbeitsbedingungen, sowie für wertvolle Anregungen und den gewährten wissenschaftlichen Freiraum.

Frau Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis möchte ich für die Übernahme der Zweitgutachtertätigkeit danken. Für Ihre Mitwirkung in der Promotionskommission danke ich außerdem Herrn Prof. Dr. Hans-Christian Böttcher, Herrn Prof. Dr. Thomas Carell, Herrn Prof. Dr. Jürgen Evers und Herrn Prof. Dr. Ingo-Peter Lorenz.

Lida Holowaty-den Toom danke ich für Ihre Hilfe bei organisatorischen Angelegenheiten und sonstiger Probleme im Arbeitsalltag.

Christine Neumann danke ich für den hervorragend eingerichteten Laborplatz, den stetigen Nachschub an neuen Laborgeräten und Verbrauchsmaterialien. Außerdem für hilfreiche Ratschläge im Laboralltag.

Sandra Albrecht möchte ich für das schnelle und unkomplizierte Organisieren von Chemikalien danken und Xaver Kästele danke ich für seine Ratschläge zum sicheren Umgang mit eben diesen.

Ich danke den Mitarbeitern der Analytik aus den Häusern D und F, sowie der Pharmazie für die zahlreichen Messungen, mit der sie diese Arbeit unterstützt haben. Besonders Peter Mayer und Christine Neumann für das unkomplizierte und zuverlässige Vermessen meiner „kalten“ Proben.

Bedanken möchte ich mich auch bei Sandra Albrecht, Anna Gallien, Helene Giglmeier, Tobias Kerscher, Leonie Lindner, Moritz Reichvilser, Johanna Schulten, Xaver Wurzenberger für ihre Geduld beim Aufsetzen meiner Kristalle. Dr. Peter Mayer danke ich zudem für seine hilfreichen Tipps bei der Lösung von Problemstrukturen.

Den Administratoren Thorsten Allscher und Martin Steinborn danke ich für schnelle Hilfe bei computertechnischen Problemen.

Thorsten Allscher und Moritz Reichvilser danke ich für die wertvollen Ratschläge zu den Themengebieten Palladium und Bor, sowie für die Einführung in das Lösen von Kristallstrukturen und in die computerchemischen Rechnungen.

Ganz besonderer Dank gilt meinen Praktikanten Karola Gasteiger, Patrick Nimax, Jessica Steinbacher, Anna Frank und Rosanna Burford für ihre engagierte Mitarbeit an meinem Forschungsthema (und für leckere Kuchen). Ohne Euch hätte ich diese Arbeit nicht zustande bringen können!

Für die aufmerksame Durchsicht dieser Arbeit danke ich Anna Gallien, Leonie Lindner, Max Pfister, Martin Steinborn und Sarah Illi, genau.

Allen aktuellen und ehemaligen Kollegen des Arbeitskreises (inklusive AK Weber) und besonders meinen Laborkollegen aus D2.041 möchte ich für das gute Arbeitsklima und die entspannte Atmosphäre danken. Den regelmäßigen Besuchern der abendlichen Kaffeeküchenrunden danke ich für viele schöne, teils feuchtfröhliche Abende.

Entschuldigen möchte ich mich bei allen, die ich hier hätte erwähnen müssen, aber leider vergessen habe.

Für die Gestaltung des Bucheinbandes bedanke ich mich bei Dietmar Kup.

Meiner Familie danke ich für die jahrelange Unterstützung während des Studiums und der Promotion.

Und dafür, dass sie keine Ahnung von Chemie hat, danke ich Viola!

